Postverlagsort Dresden

BAND 109 DEZEMBER 1944 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

A. v. BUZÁGH, BUDAPEST · L. EBERT, WIEN · G. F. HÜTTIG, PRAG · A. KÜHN, BERLIN-DAHLEM · E. MANEGOLD, DRESDEN · G. SCHEIBE, MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †

(1907—1943)

herausgegeben von

H. ERBRING, MÜNCHEN · F. HORST MÜLLER, LEIPZIG · W. SCHEELE, WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: R. E. LIESEGANG, FRANKFURT; PATENTTEIL: J. REITSTÖTTER, BERLIN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

INHALT

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Kubelka, P., und **R. Prokscha †** (Prag), Einige Beobachtungen über die Unterkühlung von Wasser in Kieselsäuregel (mit 2 Abb.) 117

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien (Vorstand: Prof. Dr. L. Ebert).

Breitenbach, J. W. (Wien), Zur Kenntnis der Polymerisation des Styrols im emulgierten Zustand 119

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und dem Vierjahresplaninstitut für Grenzflächenforschung, Halle a.d.S. (Vorstand: Prof. Dr. K. L. Wolf).

Gauditz, I. L., und **R. Ramsauer** (Halle a. d. Saale), Vom Einfluß organischer Stoffe und organischer Zweistoffgemische auf die Grenzflächenreibung (mit 18 Abb.) 123

Dobrowsky, A. (Wien), Über die Diffusion der durch Elektrolyse entstandenen Massen. (Über Diffusionsgleichungen, IV.) (mit 8 Abb.) 137

Aus dem Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau. (Leiter: Prof. Dr. K. Lauer).

Lauer, K. (Breslau), Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 8. Mitteilung: Über die Naßeigenschaften der Zellulosefasern . . . 144

Pavelka, F. (Bologna, Italien), Untersuchung über die Aluminium-Deckschicht, IV. Einige Versuche über die Adsorption von Cl'-Ionen an der Aluminiumdeckschicht und deren Wirkung (mit 5 Abb.) 145

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

Ruess, G. (Wien), Zur Objekterwärmung im Siemens-Elektronenübermikroskop (mit 3 Abb.) 149

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG.

Müller, H. O. (Berlin-Spandau), Einrichtung zur genauen Exponierung übermikroskopischer Aufnahmen (mit 3 Abb.) 152

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Periodical

QD549

K92

oid-Z.

Referate:

I. Grenzschichtforschung 156
II. Film- und Fadenforschung 156
III. Kolloidforschung 156
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 157
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 158
VI. Biochemie und Medizin. 158
VII. Technische Kolloidforschung 160

Bücherbesprechungen:

Biltz, W., Ausführung qualitativer Analysen. Neunte Auflage besorgt von W. Fischer 161
Richter, J., Botanik II. Botanische Wanderungen . 161

Berichtigungen 161, 162
Autoren-Register 163
Sach-Register 167

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Schiebold, E., Beitrag zur Struktur der Zellulose, II. und III.
Meyer, K. A. G., Einige Bemerkungen zur Viskosität von aerokolloiden Systemen und des Überganges zu den Pulverdispersoiden.
Brill, R., Über die zwischenmolekulare Bindung bei Polyamiden.
Lauer, K., R. Jaks und L. Skark, Zur Kenntnis der Xanthogenierung von Zellulose.
Lepeschkin, W. W., Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung in trüben Medien.
Lepeschkin, W. W., Neue Methoden bei der Untersuchung der Proteine und Wärmewirkung auf dieselben.
Hofmann, U., und A. Hausdorf†, Über das Sedimentvolumen und die Quellung von Bentonit.
Jakob, A., und H. Mahl, Über die Adsorption von Metallkolloiden an Bakterien.
Brintzinger, H., und B. Hesse, Dialkylaminmethylole, Tetraalkylaminmethylendiamine und Alkyloxazolidine als Gelatinehärtungs- und Gerbmittel.
v. Ardenne, M., Über eine neue Einrichtung am Universal-Elektronenmikroskop zur fast vollständigen Vermeidung der thermischen Objektbelastung.
Dobrowsky, A., Über die Lösung von Diffusionsproblemen durch die Binomialkoeffizienten des Pascalschen Dreiecks.
Ruess, G., Zur Formel des Graphitoxyds.
Endell, J., Röntgenographischer Nachweis kristalliner Zwischenzustände bei der Bildung von Cristobalit aus Kieselgur beim Erhitzen.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist z. Z. 3½—4 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 18.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie von den Herren des „Beirates" unter folgenden Anschriften entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, Freising-Weihenstephan, Technische Hochschule; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele, Wuppertal/Barmen, Christbusch 25.

Prof. Dr. A. v. Buzágh, Budapest (Ungarn), Eszterházystr. 11; Prof. Dr. L. Ebert, Wien IX/71, Währinger Str. 42; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. A. Kühn, Hechingen 2/Hohenz., Postfach 16; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66b; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-v.-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: **Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

109. Band | Dezember 1944 | Heft 3

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Einige Beobachtungen über die Unterkühlung von Wasser in Kieselsäuregel.

Von Paul Kubelka und Rudolf Prokscha† (Prag).

(Eingegangen am 10. August 1944)

Bei Versuchen, die aus anderem Anlaß durchgeführt worden sind[1]), ist beobachtet worden, daß Wasser, das in den Kapillaren eines Kieselsäuregels eingeschlossen ist, besonders zur Unterkühlung neigt. Bemerkenswert ist dabei, daß die Unterkühlungstemperatur streng reproduzierbar und unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit ist. Über diese Beobachtungen soll im folgenden berichtet werden.

Gearbeitet wurde mit einem aus dem Handel bezogenen, recht homodispersen Kieselsäuregel. (Von uns mit „H_a" bezeichnet.) Dieses wurde in einer besonderen Apparatur unter Luftabschluß mit einer gemessenen Wassermenge beladen und durch unter Vakuum eingebrachtes Quecksilber, das die einzelnen Gelkörner umgab, gegen die Atmosphäre abgeschlossen. Das Quecksilber besorgte auch den Wärmetransport von Gelkorn zu Gelkorn. Hinsichtlich näherer Einzelheiten der Arbeitsweise sei auf die zitierte vorangehende Arbeit verwiesen.

Das Erstarren des Wassers im Gel wurde durch thermische Analyse verfolgt. Das mit 10 bis 15 g Geltrockensubstanz und sorbiertem Wasser sowie dem Quecksilber beschickte Kölbchen wurde in ein kleines leeres, mit einem Kork verschlossenes Becherglas eingesetzt, das sich seinerseits in einem auf eine bestimmte tiefe Temperatur gehaltenem Alkoholbade befand. Die Temperaturänderung des Kölbchens wurde mit einem guten Zehntelgrad-Thermometer, das auch Hundertstelgrade zu schätzen gestattete, und einer Stoppuhr verfolgt.

Die Figuren geben die Ergebnisse einiger untereinander vergleichbarer Versuche wieder. Das Gel war mit 0,55 bis 0,575 ccm Wasser pro Gramm beladen. Die weitesten, noch mit Wasser gefüllten Kapillaren hatten einen Durchmesser von 220 Å. (Berechnet aus der CS_2-Sorptionsisotherme des Gels unter der Annahme kreisförmigen Kapillarenquerschnittes.)

[1]) Kubelka und Prokscha, Kolloid-Z. **109**, 79 (1944); s. a. Prokscha, Dissertation Deutsche Technische Hochschule (Prag 1934), druckschriftlich nicht veröffentlicht.

Kurve 13[2]) in Fig. 1 gibt einen Anwärmeversuch wieder, durch den der tatsächliche (reversible) Schmelzpunkt des Wassers im Gel ermittelt wurde. Dieser Schmelzpunkt ist ja wegen der Kleinheit der Eiskristalle niedriger als der normale. Das Diagramm, in welchem die Anwärmungsgeschwindigkeit dT/dZ (T=Temperatur, Z=Zeit in Minuten) als Funktion der Zeit dargestellt ist[3]), zeigt einen scharfen Knick bei —2,8°, welcher dem Schmelzpunkt der in den weitesten beladenen Kapillaren des Gels sitzenden Eiskristalle entspricht. Hier nicht wiedergegebene Parallelversuche (Nr. 12, 12a, 13a), zum Teil bei größerer Anwärmegeschwindigkeit durchgeführt (die Badtemperatur betrug bei Versuch 12 und 12a ca. +20° gegenüber +10° bei Versuch 13 und 13a), ergaben Schmelzpunkte von —2,3°, —2,3° bzw. —2,7°; der Mittelwert aller vier Versuche betrug demnach —2,5°.

Die Kurven 7 und 7a, Fig. 1, zeigen nun zwei unter gleichen Bedingungen mit ziemlich großer Abkühlungsgeschwindigkeit (Badtemperatur —35°) durchgeführte Abkühlungsversuche. Die Unstetigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit beginnt erst zwischen —8° bis —10°, also 6 bis 7° unter dem reversiblen Schmelzpunkt. Bei —10° bis —11° ergibt sich nicht nur ein Temperaturstillstand, sondern die Abkühlungsgeschwindigkeit wird negativ, d. h. die ausgelöste Kristallisation des unterkühlten Wassers bewirkt eine vorübergehende Erwärmung. Die Übereinstimmung der beiden Kurven, die eine sehr weitgehende Reproduzierbarkeit des Vorganges beweist, ist sehr überraschend, selbst wenn man berücksichtigt, daß die beiden Versuche mit derselben individuellen Kölbchenfüllung durchgeführt worden sind. (Bei den folgenden Versuchen ist das Kölbchen jeweils neu, wenn auch in derselben Weise, beschickt worden.)

[2]) Die Bezeichnung der Kurven stimmt mit den Versuchsnummern bei Prokscha a. a. O. überein.

[3]) Bei allen Versuchen wurde die Temperatur jede Minute abgelesen. Die Erwärmungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit für die Zeit Z wurde berechnet, indem die Differenz der Temperaturablesungen zur Zeit $Z-1$ und $Z+1$ durch 2 dividiert wurde.

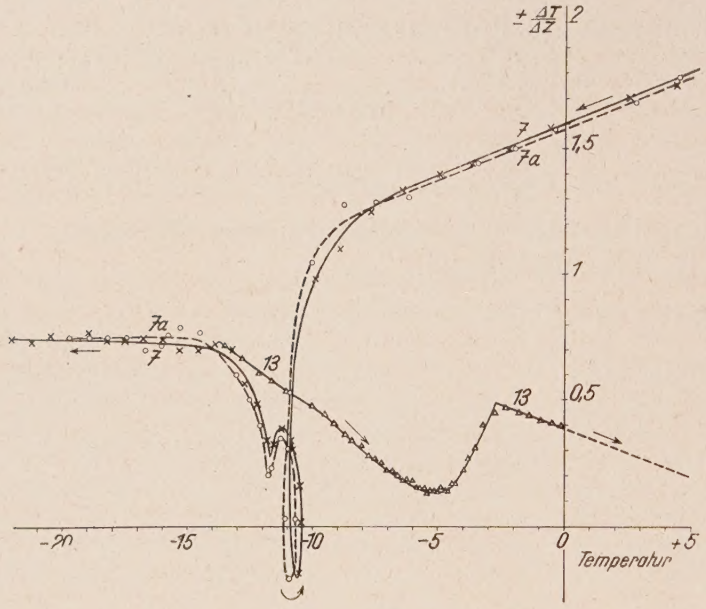


Fig. 1

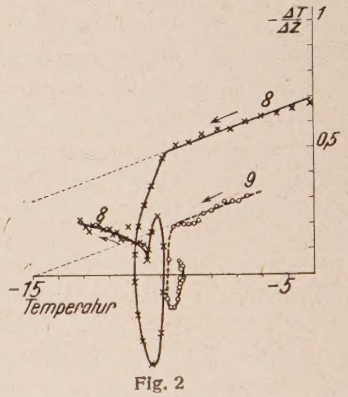


Fig. 2

Kurve 8, Fig. 2, zeigt einen Versuch mit geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit (Badtemperatur —23°). Die Unstetigkeit beginnt dennoch bei nahezu der gleichen Temperatur, nämlich zwischen —9° und —10°. Der Verlauf der Kristallisation zeigt eine auffallende Übereinstimmung mit den Versuchen 7 und 7a. Bei dem durch Kurve 9 wiedergegebenen Versuch ist die Abkühlungsgeschwindigkeit weiter erheblich verringert worden (Badtemperatur —15°), die Kristallisation des Eises beginnt aber auch hier bei der gleichen Temperatur (—9°).

Bei der Betrachtung der Diagramme fällt noch auf, daß auf das Minimum der Abkühlungsgeschwindigkeit ein Maximum und auf dieses ein kleineres Minimum folgt. Dieses ist an den Kurven 7, 7a und 8 ganz deutlich zu sehen; der Versuch 9 ist wohl zu bald abgebrochen worden, um es noch in Erscheinung treten zu lassen, es findet sich aber sehr deutlich wieder bei den später zu erwähnenden Versuchen 10 und 11. Da das neuerliche Maximum bei einer Temperatur auftritt, die nur unwesentlich unterhalb derjenigen liegt, bei der die Unstetigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit begonnen hat, läßt es sich zwanglos durch das Temperaturgefälle innerhalb des Kölbchens deuten. In dem Augenblick, in welchem die Kristallisation in der Hauptmasse des Gels einsetzt, ist der Kern des Kölbchens hierzu noch zu warm. Die Kristallisation kann hier erst ausgelöst werden, sobald nach Abführung des Hauptstoßes der Kristallisationswärme die Abkühlung neuerlich beginnt.

Im übrigen stellt der Umstand, daß immerhin in der bei weitem überwiegenden Menge des Gels die Kristallisation gleichzeitig einsetzt, einen eindrucksvollen Beweis für die strenge Reproduzierbarkeit der Unterkühlungstemperatur dar. Es ist zu bedenken, daß die einzelnen Gelkörnchen von Quecksilber umgeben sind, das infolge des im Gel-Inneren herrschenden Unterdruckes auch noch etwas in die Poreneingänge eindringt. Jedes Körnchen stellt also ein von den Nachbarkörnchen vollkommen isoliertes System dar, und eine Fortpflanzung der Kristallisation durch Impfung von Korn zu Korn ist ausgeschlossen. Die Kristallisation wird in jedem Gelkorn für sich und immer bei derselben Temperatur ausgelöst.

Daß die Abkühlungsgeschwindigkeit selbst bei —20° noch nicht ihren normalen Gang erreicht hat, ist im wesentlichen nicht auf Unterkühlung, sondern darauf zurückzuführen, daß das Gel doch nicht streng homodispers ist, sondern in geringerer Anzahl auch noch engere Kapillaren verschiedenen Durchmessers enthält, in denen der reversible Schmelzpunkt des Wassers so stark erniedrigt ist. Dies ist schon aus der Anwärmekurve (13), noch deutlicher aber aus der in Fig. 5 der zitierten vorangehenden Arbeit wiedergegebenen Wärmekapazitätskurve des Systems ersichtlich. Die größere Streuung der Werte in dem auf die Schleife folgenden letzten Teil der Abkühlungskurven scheint darauf hinzudeuten, daß das Erstarren in den engeren Kapillaren mit weiteren, lokalen Unterkühlungen verbunden ist.

Der Vollständigkeit halber seien noch zwei Versuche erwähnt (Nr. 10 und 11), bei denen im Gegensatze zu den vorhergehenden die Gel-

hohlräume praktisch vollständig mit Wasser angefüllt waren (0,65 ccm/g). Interessanterweise setzte hier die Kristallisation der Hauptmasse des Wassers erst zwischen —15° und —16° ein. Vorher aber wurde — bei beiden Versuchen — durch eine ganz sanfte Abwärtskrümmung der Kurve die Kristallisation eines kleinen Teiles des im Gel enthaltenen Wassers angezeigt. Diese Kristallisation begann bei —10°, also gerade bei der Temperatur, bei der in den vorhergehenden Versuchen die Hauptkristallisation einsetzte. Auch bei diesen beiden Versuchen zeigte sich eine weitgehende Unabhängigkeit der Vorgänge von der Abkühlungsgeschwindigkeit, denn die Badtemperatur betrug in dem einen Falle —50°, im anderen —33°. Wir verzichten auf eine Wiedergabe der Kurven und berichten überhaupt über diese beiden Versuche nur mit allem Vorbehalt, denn beide sind mit derselben individuellen Kölbchenfüllung durchgeführt worden und hätten daher noch durch Parallelversuche verifiziert werden müssen.

Wir sind uns dessen bewußt, daß die hier mitgeteilten Beobachtungen einer ganzen Reihe ergänzender Versuche bedürfen würden, um auch nur einen Überblick über die Zusammenhänge zu gewinnen. Da uns in absehbarer Zeit eine Weiterbearbeitung nicht möglich sein wird, übergeben wir unser Material, so wie es ist, der Öffentlichkeit. Wir würden uns freuen, wenn unsere Mitteilung einen oder den anderen Fachgenossen zu weiteren Versuchen anregen würde. Außer für die Theorie der Phasenbildung und der Grenzflächenerscheinungen können unsere Beobachtungen vielleicht auch für gewisse biologische Probleme — wir denken an das Verhalten der Pflanzen bei Frost — von Interesse sein.

Zusammenfassung.

In wasserhaltigem Kieselsäuregel wurde durch thermische Analyse festgestellt, daß die Unterkühlungstemperatur des Wassers in engen Kapillaren streng reproduzierbar und weitgehend unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit ist.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien (Vorstand: Prof. Dr. L. Ebert).

Zur Kenntnis der Polymerisation des Styrols im emulgierten Zustand.

Von J. W. Breitenbach (Wien). (Eingegangen am 7. August 1944)

Bekanntlich können ungesättigte, polymerisationsfähige Verbindungen auch im emulgierten Zustand zur Polymerisation gebracht werden. Dieses Polymerisationsverfahren, das aus verschiedenen Gründen von größter technischer Bedeutung ist, wurde im wissenschaftlichen Schrifttum nur wenig behandelt, so daß man bis heute über die zugrundeliegenden Vorgänge fast gar nicht unterrichtet ist.

Von H. Fikentscher wurde in seinem Vortrag[1]) auf der Chemikertagung 1938 die Vorstellung entwickelt, daß nicht die emulgierte Vinylverbindung, sondern der im Emulgierwasser gelöste Anteil derselben polymerisiert; F. Patat[2]) nimmt aber an, daß diese Vorstellung für die Emulsionspolymerisation von Dienkohlenwasserstoffen nicht zutrifft, sondern daß hier, wie von vornherein zu erwarten, die Polymerisation in der Oberfläche der emulgierten Tröpfchen des Monomeren startet.

1. Orientierende Versuche.

Das Ziel unserer Versuche war, Aufschluß über den Einfluß des emulgierten Zustandes an sich auf die Polymerisation zu erhalten. Wir haben daher zunächst Systeme untersucht, die nur aus Wasser, Vinylverbindung und Emulgator bestanden, keinerlei Katalysatoren oder sonstige Zusätze enthielten und auch weitgehend von Sauerstoff befreit waren. Als Vinylverbindung haben wir das Styrol gewählt, da diese Substanz auch bei Ausschluß jedes Katalysators in reinem flüssigem Zustand gut reproduzierbare Polymerisationsverhältnisse zeigt. Als chemisch gut definierter Emulgator diente Natriumoleat.

Die wässerige Natriumoleatlösung und das Styrol wurden zusammen, aber noch nicht emulgiert, im Hochvakuum eingeschmolzen. Die Emulgierung erfolgte durch Schütteln der Gefäße. Der Polymerisationsumsatz wurde durch

Tabelle I.

Emulsionspolymerisation des Styrols; 1proz. wässerige Natriumoleatlösung; Volumverhältnis Styrol zu Oleatlösung 3:7; Polymerisationstemperatur 20° C.

Polymerisationsdauer Stunden	Polymerisationsumsatz Proz.	Grundviskosität d. Polymerisate $[\eta]$
5	20	1,01
18	80	1,02
18	sehr gering	—
45	90	1,01

[1]) H. Fikentscher, Angew. Chem. **51**, 433 (1938).
[2]) F. Patat, Z. Elektrochem. **47**, 688 (1941).

Ausfällen des gebildeten Polymeren bestimmt und dieses durch Viskositätsmessungen in Toluollösung charakterisiert.

Bei den ersten Versuchen wurden die Gefäße während der ganzen Versuchsdauer mit einem Elektromotor geschüttelt.

Während also die Polymerisationsgeschwindigkeit schlecht reproduzierbar ist, zeigt die Grundviskosität der Polymerisate eine bemerkenswerte Konstanz. Die Grundviskosität $[\eta]$ wurde aus Viskositätsmessungen in Toluollösung nach der von G.V. Schulz und G. Sing[3]) angegebenen Beziehung

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{C\,(1+0{,}28\,\eta_{sp})}$$

berechnet. Die folgenden Messungen zeigen, daß diese Beziehung auf die Emulsionspolymerisate bis zu einer Viskositätserhöhung etwa auf das Doppelte mit genügender Genauigkeit anwendbar ist.

Tabelle II.

Viskositätsmessungen an einem Emulsionspolymerisat in Toluollösung.

Konzentration der Polymeren g/Liter	Durchflußzeit im Ostwald-Viskosimeter (1 ccm) Sek.	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]$
0	139,92			
0,125	160,40	0,146	1,17	1,12
0,250	182,43	0,304	1,22	1,12
0,500	235,79	0,689	1,37	1,15
1,000	387,87	1,72	1,72	1,16

Es zeigte sich bald, daß unter den hier gewählten Bedingungen das Schütteln während der ganzen Versuchsdauer zur Aufrechterhaltung des emulgierten Zustands nicht notwendig ist. Es genügen vielmehr ganz wenige, mit der Hand ausgeführte Schüttelbewegungen, um eine praktisch nicht aufrahmende Emulsion herzustellen. Bei einer solchen trat dann auch nach mehrtägigem Stehen keine oder nur eine ganz schwach sichtbare Entmischung auf. Diese Entmischung geht aber bei den aufrahmenden Emulsionen in den allermeisten Fällen nicht so vor sich, daß etwa die emulgierten Tröpfchen zusammenfließen, sondern es steigen nur die spezifisch leichteren Styroltröpfchen im Wasser auf, bleiben aber jedes für sich beständig. Aus diesem Verhalten muß man schließen, daß — trotz der sehr viel größeren Oberfläche — der emulgierte Zustand der thermodynamisch stabilere ist, daß also die freie Oberflächenenthalpie überkompensiert wird durch die Abnahme der freien Enthalpie, die durch die Wechselwirkung zwischen dem im Wasser gelösten Natriumoleat und dem Styrol stattfindet.

Rahmte die Emulsion nach dem ersten Schütteln noch auf, so genügte eine ein- oder zweimalige Wiederholung des Schüttelns, um mit Sicherheit den nicht aufrahmenden Zustand zu erreichen. Die weiteren Versuche wurden daher so ausgeführt, daß im Thermostaten durch die notwendigen Schüttelbewegungen emulgiert wurde und die Probe dann bis zum Ende des Versuches in Ruhe blieb.

2. Variierung der Konzentrationsverhältnisse.

Innerhalb gewisser Grenzen kann einerseits das Gewichtsverhältnis: Emulgator zu Styrol, andererseits das Volumverhältnis der Styrolphase zur wässerigen Phase variiert werden. Es war von Interesse zu sehen, in welcher Weise dadurch die Polymerisation beeinflußt wird.

Tabelle III.

Emulsionspolymerisation des Styrols. Variierung des Verhältnisses Emulgator zu Styrol. Volumverhältnis der Styrolphase zur wässerigen Phase 3:7. Polymerisationstemperatur 20° C.

Emulgator (Proz. des Styrols)	Polymerisationsdauer (Stunden)	Polymerisationsumsatz Proz.	Grundviskosität des Polymerisats
2,6	18	80	1,02
5	25	13	1,04
6	25	37	1,09
7	25	34	1,07
8	25	43	1,14
8	46	43	1,11
8	66	80	1,00
9	25	73	0,97
10	10	60	1,16
10	25	80	1,18
20	5	64	1,13

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist von Versuch zu Versuch so wenig reproduzierbar, daß man keinen gesetzmäßigen Zusammenhang beobachten kann. Dagegen ist eine weitgehende Unabhängigkeit der Grundviskosität der Polymerisate von den Versuchsbedingungen vorhanden. Es muß allerdings bemerkt werden, daß auch hier die bei Parallelversuchen auftretenden Differenzen weit außerhalb der Fehlergrenze der Viskositätsmessung liegen.

Auch hier ergibt sich das gleiche Bild wie bei Tabelle III.

Die Grundviskosität der Emulsionspolymerisate ist also weitgehend von den Konzentrationsverhältnissen aller drei Komponenten unab-

[3]) G.V. Schulz und G. Sing, J. prakt. Chem. 161, 161 (1943).

Tabelle IV.

Emulsionspolymerisation des Styrols. Variierung des Volumverhältnisses Styrol zu Wasser. Emulgatormenge: 10 Proz. des Styrols. Polymerisationstemperatur 20° C.

Volumverhältnis Styrol zu Wasser	Polymerisationsdauer Stunden	Polymerisationsumsatz Proz.	Grundviskosität des Polymerisats
0,5 : 9,5	10	45	0,93
1 : 9	25	16	0,95
	10	56	1,13
	25	80	1,16
3 : 7	10	60	0,96
6 : 4	25	84	1,17

Tabelle V.

Emulsionspolymerisation des Styrols bei verschiedenen Temperaturen. Emulgator 10 Proz. des Styrols; Volumverhältnis Styrol zu Wasser 3 : 7.

Polymerisationstemperatur ° C	Polymerisationsdauer (Stunden)	Polymerisationsumsatz Proz.	Grundviskosität des Polymerisats
20	23	82	0,86
	73	60	1,08
40	21	10	0,75
	69	14	0,78
60	51	30	0,67
90	2	13	0,46
	4	12	0,40
	7	10	0,31

hängig. Sie ist nicht sehr verschieden von der Grundviskosität solcher Polymerisate, die aus reinem flüssigem Styrol bei der gleichen Temperatur ohne Katalysator erhalten wurden. Dagegen ist die Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation gegenüber der der thermischen bis auf etwa das tausendfache erhöht. Da auch die Gesamtgrenzfläche Styrol—Wasser durch die Emulgierung in ähnlichem Ausmaße vergrößert wird, kann man wohl annehmen, daß die Grenzfläche der Sitz der Polymerisationsbeschleunigung ist. Eine nähere Diskussion ist allerdings infolge der mangelnden Reproduzierbarkeit der erhaltenen Polymerisationsgeschwindigkeiten noch nicht möglich.

3. Temperatureinfluß.

Nach dem im vorhergehenden Abschnitt angeführten Ergebnis war es klar, daß unter diesen Reaktionsbedingungen an eine Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation nicht zu denken ist. Dagegen erschien es aussichtsreich, die Abhängigkeit der Grundviskosität der Polymerisate von der Polymerisationstemperatur zu untersuchen.

Um alle Ungenauigkeiten mit Sicherheit zu vermeiden, die sich bei den Versuchen bei höherer Temperatur durch das Erhitzen der fertigen Emulsionen ergeben können (häufig wird nämlich auch ohne jedes Schütteln, lediglich durch Temperaturunterschiede, im System eine nicht aufrahmende Emulsion erzeugt), wurden zu diesen Versuchen Doppelgefäße verwendet, in denen das Styrol und die Oleatlösung getrennt auf die Reaktionstemperatur gebracht und dann erst vermischt und emulgiert wurden.

Die Grundviskosität der Emulsionspolymerisate nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur deutlich ab, was qualitativ mit den Verhältnissen bei der thermischen Polymerisation des reinen flüssigen Styrols übereinstimmt. Zu quantitativen Schlüssen reichten diese Versuche noch nicht aus; es sind auch hier die bei Parallelversuchen auftretenden Unterschiede weit außerhalb der Fehlergrenze der Viskositätsmessung.

4. Sauerstoffeinfluß; Zusammenhang zwischen Fähigkeit zur Bildung hochmolekularer Polymerisate und Emulgierbarkeit.

Nachdem wir gesehen hatten, daß die Emulsionspolymerisation des Styrols auch unter Ausschluß jedes Katalysators abläuft, interessierte uns zunächst der Einfluß des Luftsauerstoffs. Es ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß unter Luft auch durch heftiges Schütteln oder Rühren nicht die Bildung einer nicht aufrahmenden Emulsion zu erreichen war. Unter diesen Bedingungen trat auch keine merkliche Polymerisation ein. Erst wenn die unter Luft eingeschmolzenen Proben mehrere Tage bei Zimmertemperatur intensiv geschüttelt oder unter öfterem Schütteln einige Zeit auf höhere Temperatur erhitzt wurden, rahmte die Emulsion nicht mehr auf, und zugleich trat Polymerisation ein. Zum Beispiel wurde eine unter Luft eingeschmolzene Probe durch 30 Stunden auf 60° C erhitzt; sie bildete dann eine nicht aufrahmende Emulsion, das Styrol war zu 42 Proz. polymerisiert, die Grundviskosität des Polymerisates betrug 0,5, war also etwas niedriger als ohne Sauerstoff (Tabelle V).

Wurden dagegen die Versuche unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff unter reinem Stickstoff ausgeführt, so fand Emulgierung und Polymerisation ebenso leicht statt, wie bei den im Hochvakuum eingeschmolzenen Proben. Die Polymerisate stimmten auch in ihrer Grundviskosität mit den früher erhaltenen überein.

Zusatz von Chrysenchinon, das ein stark wirksamer Polymerisationsverzögerer und zugleich in

der wässerigen Phase sehr wenig löslich ist, zum Styrol verhinderte — bei Sauerstoffausschluß — nicht nur die Bildung hochmolekularer Produkte aus dem Styrol, sondern auch die einer nicht aufrahmenden Emulsion.

Schließlich ist es auch unmöglich, aus aliphatisch substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol oder Äthylbenzol, unter gleichen Bedingungen wie aus Styrol Emulsionen, die nicht aufrahmen, zu erhalten. Ja, auch α-Methylstyrol, das zum Unterschied von Styrol nicht zur Bildung makromolekularer Polymerisate befähigt ist, zeigte trotz langdauernden Schüttelns immer wieder Entmischung.

Alle diese Versuche deuten darauf hin, daß ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Fähigkeit zur Bildung makromolekularer Polymerisate und der Entstehung nicht aufrahmender Emulsionen aus Styrol besteht. Die Geschwindigkeit des Aufrahmens einer wässerigen Emulsion ist bekanntlich abhängig vom Dichteunterschied zwischen der dispergierten Phase und dem Wasser und von der Größe der dispergierten Tröpfchen. Je geringer der Dichteunterschied und je kleiner die emulgierten Tröpfchen, um so langsamer geht das Aufrahmen vor sich. Da die Dichte des Monostyrols kleiner, die des Polymeren größer als die des Wassers ist, kann durch teilweise Polymerisation tatsächlich ein Dichteausgleich eintreten. Um zu sehen, ob das als ausschließliche Ursache für das Nicht-Aufrahmen in Frage kommt, emulgierten wir nicht reines Styrol, sondern ein Gemisch von Styrol mit 20 Proz. Brombenzol, welches Gemisch von vornherein eine größere Dichte als die Emulgatorlösung hat, nachdem wir uns vorher überzeugt hatten, daß Brombenzol keinen chemischen Einfluß auf die Polymerisation hat, sondern nur als Verdünnungsmittel des Styrols wirkt. Diese Emulsionen könnten aber nicht aufrahmen, sondern würden sedimentieren. Es trat auch hier Polymerisation und die Bildung einer nicht sedimentierenden Emulsion ein, obwohl durch die Polymerisation in diesem Fall der Dichteunterschied zwischen den emulgierten Tröpfchen und dem Wasser offenbar vergrößert werden muß. Damit ist bewiesen, daß durch die Bildung hochmolekularer Polymerisate eine Verkleinerung der emulgierten Tröpfchen bewirkt wird. Dies wurde auch durch direkte mikroskopische Beobachtung bestätigt.

Das merkwürdige Verhalten bei Gegenwart von Luft wird durch die auch sonst schon öfter diskutierte polymerisationsverzögernde Wirkung des molekularen Sauerstoffs erklärt. Erst wenn dieser durch chemische Reaktion mit dem Styrol gebunden ist, was natürlich durch heftiges Schütteln oder höhere Temperatur beschleunigt wird, tritt Polymerisation ein, und das Aufrahmen bleibt praktisch aus.

Zusammenfassung.

1. Wenn Styrol ohne Zusatz von Katalysatoren und unter weitgehendem Sauerstoffausschluß in wässeriger Natriumoleatlösung emulgiert wird, polymerisiert es rasch und bildet nichtaufrahmende Emulsionen.

2. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist gegenüber der des reinen flüssigen Styrols bis auf das tausendfache erhöht, aber von Versuch zu Versuch nicht reproduzierbar.

3. Die Grundviskosität der Polymerisate ist sowohl vom Natriumoleat- als auch Styrolgehalt der Emulsion unabhängig und entspricht etwa der der thermischen Styrolpolymerisate. Auch die Abhängigkeit der Grundviskosität von der Polymerisationstemperatur ist der bei der thermischen Polymerisation vorhandenen analog.

4. Gegenwart von Sauerstoff verhindert sowohl die Polymerisation als auch die Bildung einer nicht aufrahmenden Emulsion.

5. Die Bildung nichtaufrahmender Emulsionen aus Styrol hängt mit dessen Fähigkeit zur Bildung hochmolekularer Polymerisate zusammen; das polymerisierende Styrol bildet Emulsionen mit kleinerer mittlerer Tröpfchengröße als Styrol, das — etwa wegen Anwesenheit von O_2 — nicht polymerisiert, oder als andere verwandte Kohlenwasserstoffe, die überhaupt keine hochmolekularen Polymerisate bilden.

* * *

Frl. Hilde Walther, chemisch-technischer Assistentin, danke ich für ihre wertvolle Mitarbeit.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und dem Vierjahresplaninstitut für Grenzflächenforschung, Halle a. d. Saale (Vorstand: Prof. Dr. K. L. Wolf).

Vom Einfluß organischer Stoffe und organischer Zweistoffgemische auf die Grenzflächenreibung.

Von Ilse Lore Gauditz und Rembert Ramsauer (Halle a. d. Saale).

(Eingegangen am 5. Oktober 1944)

I. Die Bemühungen, die vielfältigen Erscheinungen beim Gleiten zweier durch eine beliebige Schmierschicht getrennter Festkörper aufeinander zu ordnen, haben immer deutlicher werden lassen, daß die Vorgänge bei der gleitenden Reibung physikalisch sinnvoll auf zwei Grundtypen zurückzuführen sind, auf die Flüssige Reibung (Innere Reibung) und die Grenzflächenreibung (Äußere Reibung), Typen, die zwar dem naturwissenschaftlichen Begriff des Typus gemäß in reiner Form nicht realisierbar sind, aber doch die ordnende Klärung der gesamten Erscheinungen und die Ausrichtung der weiteren Forschung erst ermöglichen. Beide Typen der Reibung sind grundsätzlich unterschieden in bezug auf die Träger der Reibung und demzufolge auch in bezug auf die Abhängigkeit der Reibung von den Stoffeigenschaften der am Reibungsvorgang beteiligten Körper. Die flüssige Reibung ist reine innere Reibung in der die Festkörper trennenden Schmierschicht und ist quantitativ kontinuumsmäßig zufriedenstellend erfaßbar unter Berücksichtigung der allein von Art und Ordnungszustand der Moleküle der Flüssigkeit abhängigen Viskosität in dem klassisch-hydrodynamisch berechenbaren Teil, dem rechten ansteigenden Ast der sogenannten Stribeckkurve. Bei der Grenzflächenreibung dagegen — bisher meist, aber mißverstanden und ungenau als Grenzreibung bezeichnet — ist Art und Größe der Reibung entscheidend bestimmt durch die von den Grenzflächen der Festkörper auf die Schmierschicht wirkenden Kräfte und ihrem Verhältnis zu den zwischenmolekularen Kräften des Schmiermittels.

Die Grenzflächenreibung ist zweckmäßig zu gliedern in die Grenzschichtreibung (volle Grenzflächenreibung), bei der die Trennung der gleitenden Festkörper durch eine kontinuierliche, unter Umständen nur einmolekulare Schmierschicht (Epilamen) voll gewahrt ist, und die, wenn überhaupt, dann nur im Hochvakuum oder kurzfristig auch an frischen Bruchflächen verwirklichte Trocken- oder Kontaktreibung, bei der die reibenden Festkörper unmittelbaren Kontakt haben. Physikalisch gehört jedoch auch die Kontaktreibung zum Typus der Grenzflächenreibung, weil auch hier keine anderen als nur die Kohäsions- bzw. Adhäsionskräfte an den Grenzflächen den Reibungswiderstand bedingen.

In der technischen Praxis verlangt diese Ordnung der Reibungstypen insofern eine Erweiterung, als im allgemeinen nur Zwischenformen verwirklicht sind, wobei der Übergang von dem einen Reibungstyp zum anderen ein stetiger ist. Wegen der großen technischen Bedeutung verdient dabei der Übergang von der Flüssigen Reibung zur Grenzflächenreibung als Flüssigkeitsmischreibung besonders hervorgehoben zu werden. Bei ihr vermag sich der durch die zwischen Festkörpern und Schmiermittel wirkenden Kräfte bestimmte Ordnungszustand nicht voll durchzusetzen, so daß im Innern der Flüssigkeitsschicht sich die Beweglichkeit der Moleküle bereits dem Zustand einer unbeeinflußten Flüssigkeit nähert und also die für die innere Reibung maßgebende Zähigkeit die Größe der Reibung mitbestimmt bzw. umgekehrt die innere Flüssigkeitsreibung des Schmiermittels durch die Grenzflächenkräfte, deren Wirksamkeit unter anderem auch durch beginnenden Verschleiß deutlich wird, geändert erscheint. Entsprechend besteht innerhalb der Grenzflächenreibung der als Grenzflächenmischreibung zu kennzeichnende Übergang von der vollen Grenzflächenreibung zur rein trockenen Reibung. Daneben aber treten bei vielen Reibungsvorgängen Zwischenformen der Reibung auf, indem räumlich nebeneinander Grenzflächenreibung und flüssige Reibung zugleich vorliegen; in diesem Fall sprechen wir von gemischter Reibung.

Ehe jedoch daran zu denken ist, die damit vorliegende technische Mannigfaltigkeit nun auch eingehender zu behandeln, ist es unerläßlich, die Grundtypen der Reibung näher zu untersuchen und physikalisch befriedigend zu erfassen. Bei der flüssigen Reibung ist dies, wie bereits gesagt, durch die hydrodynamische Theorie und die Angabe der viskosimetrischen Zähigkeit als stoffliche, für die Reibung maßgebende Größe weitgehend erfüllt, wenn auch bezüglich der Aufhellung des molekularphysikalischen Zusammenhanges zwischen der Zähigkeit und dem Ordnungszustand und den Kräften in der Flüssigkeit (mit Einschluß der Frage nach der Abhängigkeit der Viskosität von Druck und Temperatur) noch vieles zu klären bleibt.

Bei der Grenzflächenreibung ist die physikalische Erforschung eigentlich noch nicht über die theoretische Vorstellung gediehen, daß Art und Größe der Reibung bestimmt sind durch das Wechselspiel der Kräfte zwischen den geordneten Molekülen der Schmierschicht und den Festkörperoberflächen selbst. Ein Weg der quantitativen theoretischen Ableitung der Größe der Reibung ist indessen zur Zeit ebensowenig möglich wie die Angabe bestimmter stofflicher Eigenschaften, von denen die Größe der Reibung abhängt. Wenn es jedoch gelingt, die Grenzflächenreibung in einen, wenn auch zunächst nur qualitativen Zusammenhang mit anderen, den Ordnungszustand der Flüssigkeiten allgemein und

insbesondere die Ordnung an Grenzschichten kennzeichnenden Größen zu bringen, so ist schon ein wesentlicher Schritt zur Klärung des Problems getan. Die Meinung übrigens, daß molekulare Kräfte bei allen Reibungsvorgängen von wesentlicher Bedeutung sein müßten, ist viel älter, als man gemeinhin annimmt. So hat u. a. schon K. E. Landsberg[1]) 1862 mit Nachdruck, aber offenbar vergebens, die Forderung erhoben, daß die Reibungsforschung diesen Problemen vor allem ihr Augenmerk zuzuwenden habe; er entwickelt dabei Vorstellungen über die Adsorption dünner Molekülschichten an Festkörpern, die in erstaunlichem Maße modern anmuten. Molekulare Größen, mit denen die Grenzflächenreibung in Zusammenhang zu bringen wäre, sind: Chemische Konstitution und Molekülstruktur, zwischenatomare und zwischenmolekulare Kräfte, Konzentration und Ordnungszustand der Moleküle und Übermoleküle, Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung, Haftarbeit und Besetzungsdichte der verschiedenen Moleküle, Übermoleküle und Molekülgruppen. Ein erster Versuch in dieser Richtung ist in der Arbeit von Dunken, Fredenhagen und Wolf[2]) unternommen, bei dem Entsprechungen zwischen chemischer Konstitution und Reibungszahl sowie bei Flüssigkeitsgemischen zwischen dem Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Reibung und der Grenzflächenspannung gegen Quecksilber festgestellt wurden. In Fortführung jener Untersuchung wird in der vorliegenden Arbeit versucht, einerseits für chemisch reine einheitliche Flüssigkeiten, andererseits für Zweistoff-Flüssigkeitsgemische die Reibungszahl zu bestimmen und im Zusammenhang mit anderen stoffspezifischen Größen zu besprechen.

II. Zur Bestimmung der Grenzflächenreibung wurde die von Dunken, Fredenhagen und Wolf schon beschriebene, inzwischen weiterentwickelte Reibungswaage benutzt[3]). Eine plangearbeitete Platte (etwa 130×25×5 mm) liegt auf zwei durch einen Synchronmotor gleichsinnig angetriebenen Walzen ($r = 22$ mm, Breite = 35 mm), die sich, in Kugellagern laufend, mit etwa 75 Umdrehungen je Minute entsprechend einer Geschwindigkeit von 17,2 cm/sec umdrehen. Die mit einer Gesamtlast P_L auf die Walzen drükkende Platte hat infolge der Reibung an den Berührungsflächen das Bestreben, sich aus der Ruhelage im Sinne der Walzendrehung zu entfernen. Diese Reibungskraft R wird durch ein Gewicht P_R auf der aufsteigenden, durch einen Faden mit der Platte verbundenen Waagschale kompensiert. Der Reibungswert μ_B errechnet sich daraus zu

$$\mu_B = \frac{P_R}{P_L}.$$

Als Material für Walzen und Platte wurden Messing und Glas[4]) in der Zusammenstellung Messing-Messing, Glas-Glas und Messing-Glas benutzt. Die Größe von P_L konnte zwischen 150 g und 1200 g veränderlich gewählt werden, wurde im allgemeinen aber möglichst hoch gehalten, um sichere Gewähr zu haben, daß an der Reibungsfläche tatsächlich Grenzflächenreibung vorliegt. Daß dies der Fall ist, geht daraus hervor, daß der Reibungswert in den gemessenen Bereichen bei sonst gleichen Bedingungen von P_L unabhängig war bzw. bei einigen Stoffen mit wachsendem P_L einen leichten Anstieg zeigte. Unter Zugrundelegung der bekannten Hertzschen Formel zur Berechnung der Breite b der Berührungsfläche zwischen Walze und Platte ergibt sich der Flächendruck bei einer Belastung P_L von 1000 g größenordnungsmäßig zu etwa 300 kg/cm² je Walze[5]).

Die weiter unten angegebenen Werte von μ_B sind jeweils gemittelte Werte aus verschiedenen Meßreihen, wobei $\overline{\mu_B}$ den Mittelwert aus dem höchsten und niedrigsten gemessenen Wert darstellt[6]). Die Meßgenauigkeit der Einzelmessung von μ_B war bestimmt durch die Genauigkeit der Abstimmung von P_R, das bei günstigen Schmierverhältnissen bis auf $\pm$ 2 g bestimmt werden konnte, im Mittel jedoch nur auf $\pm$ 5 g, und in ungünstigen Fällen auf $\pm$ 10 g,

[1]) K. E. Landsberg, Über die physikalischen Vorgänge bei der gleitenden Reibung fester Körper, Poggendorffs Ann. **1**, 283 (1864).

[2]) H. Dunken, I. Fredenhagen und K. L. Wolf, Über Gleitreibung und Grenzflächenspannung, Kolloid-Z. **101**, 20 (1942).

[3]) Dunken-Fredenhagen-Wolf, loc. cit. Eine ausführlichere Beschreibung erfolgt demnächst von Dunken in „Metallwirtschaft".

[4]) Von der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft freundlicherweise gebrauchsfertig zur Verfügung gestellt. In der Zusammensetzung zeigen Walze und Platte einige Abweichungen.

[5]) Nach Hertz (vgl. z. B. Hütte I) gilt für die Breite b der Berührungsfläche zwischen Kreiszylinder und ebener Platte

$$\left(\frac{b}{4}\right)^2 = 0{,}58\,\frac{Pr}{l}\,a.$$

P = Drucklast in Kilogramm, r = Radius des Zylinders, l = Länge der Berührungslinie, $\frac{1}{a} = E$ ist die Dehnungszahl in kg/cm²; nach Hütte ist für Messing E etwa = 800000 kg/cm², für Glas etwas kleiner. Je Walze ist demnach in unserem Fall für $P = 1$ kg

$$\left(\frac{b}{4}\right)^2 = 0{,}58\,\frac{0{,}5 \cdot 2{,}2}{2{,}5} \cdot \frac{1}{8 \cdot 10^5} = 0{,}317 \cdot 10^{-6}$$

oder $$b = 0{,}64 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}.$$

Die Berührungsfläche F ist dann

$$b \cdot l = 0{,}64 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^2;\quad F = 1{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^2$$

und

$$p = \frac{P}{F} = \frac{0{,}5}{1{,}6}\,10^3\,\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} = 3{,}11\ 10^2\ \text{kg/cm}^2.$$

[6]) Dieses Verfahren der Mittelwertbildung, das zwar größere Abweichungen ergibt, erscheint in diesem Falle angebrachter als die Mittelung über sämtliche Werte, welche nur bei einer entsprechenden Zahl von Einzelwerten berechtigt ist.

so daß die Reibungswerte im allgemeinen auf etwa 3 bis 5 Proz. genau bestimmt sind. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert betrugen in der Regel ebenfalls etwa 5 Proz., stiegen aber in besonders ungünstig gelagerten Fällen auf 15 bis 20 Proz. Solche Ungenauigkeiten liegen in der Natur der Grenzflächenreibung selbst; da die Grenzflächenreibung mit Verschleiß verbunden ist, sind die Oberflächen ständig Veränderungen unterworfen, durch die Schwankungen des Reibungswertes bedingt sind. Es zeigte sich, daß die nach der Werkstattbearbeitung gesäuberten und leicht polierten Oberflächen zunächst einen kleineren Reibungswert ergaben und erst nach einer gewissen Einlaufzeit, die je nach der Art des Schmiermittels und des Oberflächenzustandes vor Beginn der Messung bis zu 400 Minuten betrug, sich der für die bestimmte Stoffzusammenstellung kennzeichnende Reibungswert einstellte. Angedeutete Regelmäßigkeiten im Verlauf dieses Einschleifvorganges bedürfen noch einer gesonderten Untersuchung. Ganz offenbar stellt sich aber nach der Einlaufzeit ein Zustand ziemlich gleichmäßigen Abriebs ein und damit eine Art Gleichgewichtszustand der Oberfläche, der jedoch nur für die betreffende Zusammenstellung von Festkörper und Schmiermittel gilt. Eine mit einem Schmiermittel *A* „eingeschliffene" Oberfläche muß mit einem Schmiermittel *B* erst wieder einlaufen; die Einlaufzeit verkürzt sich in diesem Fall jedoch erheblich. Diese Tatsachen weisen hin auf den Zusammenhang zwischen Oberflächenbeschaffenheit, Abrieb und Schmiermittel, auf den hier jedoch nicht weiter eingegangen werden kann und der einer fortgesetzten Untersuchung vorbehalten ist. Die vorliegenden Messungen wurden stets mit eingelaufenen Oberflächen durchgeführt und die Konstanz der Reibungswerte über eine ausreichend lange Zeit überwacht. Es ist indes bei der Frage der Reproduzierbarkeit der Reibungswerte stets darauf zu achten, daß die „Vorgeschichte" der reibenden Oberflächen von erheblichem Einfluß sein kann.

Die Veränderungen der Oberflächen führen weiter, insbesondere bei größeren Belastungen, zu einer Unregelmäßigkeit im Lauf der Reibungswaage, die die Bestimmung der Reibungswerte sehr erschweren kann und von uns als „Schlackern" bezeichnet wird. Besonders bei den Messungen mit Glas machte sich diese Erscheinung störend bemerkbar, so daß an den an der Platte befestigten Waagschalen eine Öldämpfung angebracht werden mußte. Dieses Schlackern erklären wir vornehmlich durch kurzzeitliche Vergrößerung der Reibung infolge von Fressen der Festkörperoberflächen oder infolge von irgendwelchen anderen Oberflächenvorgängen. Bei sprunghafter Änderung des Reibungswertes wird die Platte aus ihrer eingelaufenen Berührungsfläche herausgezogen, gerät in nicht eingeschliffene Oberflächenbereiche mit kleinerer Reibung, pendelt zurück und bleibt nun, einmal aus der Ruhelage gebracht, infolge der Änderung der Reibung mit der Geschwindigkeit, in unter Umständen sich aufschaukelnder Schwingung. Nicht in jedem Fall ist jedoch die Oberflächenbeschaffenheit verantwortlich für die Unregelmäßigkeiten im Lauf der Waage. Es zeigte sich vielmehr, daß bei bestimmten Konzentrationen von Flüssigkeitsgemischen das „Schlackern" spontan einsetzte, und zwar bei großen Reibungswerten dann, wenn die Reibungszahl in dem betreffenden Konzentrationsbereich gerade starken Abfall oder Anstieg zeigte. Ob darüber hinaus die Veränderlichkeit der Schmierschichtdicke bis zum völligen Abreißen beim Schlackern von Einfluß ist, worauf gewisse, bei der Messung an Glas gemachte Beobachtungen hindeuten, bedarf noch einer eingehenden Überprüfung. In jedem Fall aber gibt eine sprunghafte Veränderung der Reibung den Anstoß zu unregelmäßigem Lauf[7]).

Da sich weiter gezeigt hat, daß schon ganz geringe Zusätze von Fremdstoffen die Größe der Reibung erheblich beeinflussen, wurde auf eine sorgfältige Reinigung der reibenden Festkörper besonders geachtet. Nach der Reinigung mit einem entsprechenden Lösungsmittel und Abreiben mit weichem, nicht faserndem Lappen wurde gewöhnlich durch eine Kontrollmessung mit Zyklohexan festgestellt, ob alle Fremdstoffe beseitigt waren, und schließlich mit dem zu untersuchenden Stoff zunächst gespült.

Die Schmiermittel selbst werden in Glasküvetten so unter die Walzen gebracht, daß durch die Walzendrehung stets genügend Flüssigkeit an die reibende Berührungsfläche gelangt. Untersucht wurden Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Fettsäuren, Essigsäureester, Halogenbenzole, Tetrachlorkohlenstoff sowie die Gemische dieser Stoffe mit Zyklohexan und Benzol. Alle Flüssigkeiten wurden im größtmöglichen chemischen Reinheitsgrad[8]) verwendet und die Reinheit durch Bestimmung von Dichte und Brechungsexponenten und bei den Kohlenwasserstoffen der Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht geprüft. Bei den Flüssigkeitsgemischen geschah die Konzentrationsbestimmung in der Weise, daß mittels Feinpipette das Volumen eingemessen wurde, wobei sich die Molkonzentration c errechnet zu

$$c = \frac{1}{1 + \frac{V_2 \varrho_2 \cdot M_1}{V_1 \varrho_1 M_2}},$$

(V = Volumen in Kubikzentimeter, ϱ = Dichte, M = Molekulargewicht.) Der im wesentlichen durch die Genauigkeit der Einpipettierung bestimmte Fehler beträgt bei kleinen Konzentrationen bis zu 5 Proz., bei Molenbrüchen größer als 0,3 höchstens 2 Proz. Eine mögliche Veränderung der Konzentrationen durch ungleichmäßiges Verdunsten während des Versuches, die zu erwarten ist, wenn der Siedepunkt eines Mischungspartners wesentlich unter dem des anderen liegt, wurde ausgeglichen durch Auffüllen der Küvetten mit dem schneller verdunstenden Stoff. War auf diese Weise eine Konstanz der Konzentration nicht gewährleistet, so wurden bei ungleich-

[7]) Unregelmäßigkeiten im Lauf können auch andere Ursachen haben, z. B. Verunreinigungen der Schmiermittel. In einem Fall konnte bei großem Feuchtigkeitsgehalt der Luft beobachtet werden, wie das Benzol verunreinigt wurde durch Kondensation von Wasser an den durch Benzolverdunstung stark abgekühlten Metallteilen.

Diese von den Engländern als „Stik-slip" bezeichnete Erscheinung des Schlackerns bei der Reibung ist auch von anderen Forschern beobachtet und behandelt worden. Vgl. dazu A. Klemencic, Die Dynamik der Lagerreibungsmessung. Forschg. Ingenieurwes. **11**, 108 (1940).

[8]) Zur Reinigung vgl. Dunken-Fredenhagen-Wolf, loc. cit., S. 23.

Tabelle I.

Stoff	Reibungszahl an Messing-Messing μ_B	Reibungszahl an Glas-Glas μ_B	Reibungszahl an Glas-Messing μ_B	Viskosität $\eta \cdot 100$	Molvolumen V_M cm³/Mol	Oberflächenspannung σ dyn/cm	Grenzflächenspannung γ_{Hg} dyn/cm	Spezif. Haftarbeit ζ_{Hg} erg/cm²	Molare Haftarbeit bei Fl.-Besetzung: engster $\zeta_{Hg} \cdot V_{M/l}$ erg/Mol	statist. $\zeta_{Hg} \cdot V_M^{2/3} \cdot N_L^{1/3}$ erg/Mol	Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$ e.s.E.	Polarisierbarkeit $\alpha \cdot 10^{25}$
Pentan	$0{,}12_5$	(0,77)*		0,22							0	99
Hexan	$0{,}12_0$	(0,77)*		0,31		19,5	380,0	120			0	118
Heptan	$0{,}12_5$	$0{,}85_5$	$0{,}13_5$	0,40	139	28,0	374,0	134	$1875 \cdot 10^8$	$3043 \cdot 10^8$	0	137
Cetan	$0{,}10_5$	$0{,}42_5$	$0{,}09_0$	3,60	286						0	298
Zyklohexan	$0{,}12_0$	$0{,}76_5$	$0{,}15_0$	0,96	108	24,7	377,0	125	2160 ,,	2400 ,,	0	109
Benzol	$0{,}13_0$	$0{,}80_0$	$0{,}25_0$	0,65	89	28,6	366,0	143	2090 ,,	2412 ,,	0	103
Tetrachlormethan	$0{,}20_0$	$0{,}80_0$	$0{,}28_0$	0,95	96	27,3	351,4	150	2770 ,,	2670 ,,	0	105
Äthylenchlorid	$0{,}26_0$				50						1,40	83
Chlorbenzol	$0{,}13_5$			0,80	100	33,2	350,6	163	2220 ,,	2970 ,,	1,55	119
Brombenzol	$0{,}11_5$			1,11	103	36,3	340,5	176	2430 ,,	3273 ,,	1,52	129
Jodbenzol	$0{,}11_5$			1,65	112	39,5	305,8	214	3120 ,,	4217 ,,	1,30	149
Methanol	$0{,}27_0$	$0{,}25_5$	$0{,}36_0$	0,59	40	22,4	384	119	1150 ,,	1188 ,,	1,67	37
Äthanol	$0{,}20_5$	$0{,}19_0$	$0{,}22_5$	1,72	58	22,2	381,6	120	1320 ,,	1522 ,,	1,70	51
n-Propanol	$0{,}16_5$	$0{,}14_5$	$0{,}13_0$	2,10	75	23,7	379,1	125	1475 ,,	1881 ,,	1,66	69
n-Butanol	$0{,}16_0$	$0{,}12_0$	$0{,}10_5$	2,80	91	24,8	377,0	128	1575 ,,	2217 ,,	1,66	87
n-Hexanol	$0{,}09_5$	$0{,}04_0$	$0{,}11_0$	4,60	124	26,4	372,0	134	1715 ,,	2835 ,,	1,64	123
n-Oktanol	$0{,}08_5$	$0{,}06_5$	$0{,}08_0$	9,00	157	27,0	367,0	140	1835 ,,	3458 ,,	1,67	159
n-Dekanol	$0{,}06_5$	$0{,}00_5$			191		365,4				1,63	195
n-Undekanol	$0{,}05_0$	$0{,}00_5$			207						1,66	213
n-Dodekanol	$0{,}05_5$		$0{,}05_5$	fest	fest	fest	fest	fest	fest		1,62	232
i-Propanol	$0{,}10_0$	$0{,}24_5$		2,22	76	23,7	384,0	117	1730 ,,	1787 ,,	1,65	69
t-Butanol	$0{,}09_0$			5,89		20	384,0	116			1,55	87
2-Äthylbutanol	$0{,}13_0$	$0{,}08_0$			123						1,63	123
Essigsäure	$0{,}27_5$	$0{,}50_0$		1,16	57	27,4	331,0	176	1935 ,,	2231 ,,	1,73	51
Propionsäure	$0{,}39_0$			1,06	75	26,5	333,2	174	2050 ,,	2620 ,,	1,74	69
Buttersäure	$0{,}41_5$	$0{,}33_5$		1,60	92	26,6	334,7	172	2120 ,,	2960 ,,	1,74	87
Valeriansäure	$0{,}41_0$	$0{,}04_5$		2,30	109	27,4	333,2	174	2190 ,,	3360 ,,	1,74	106
Kapronsäure		$0{,}03_0$		3,20	125	28,1	333,9	174	2230 ,,	3680 ,,	1,74	123
Nonylsäure	$0{,}09_5$	$0{,}02_5$		8,20	189	29,9	339,2	178	2560 ,,	4767 ,,	1,74	178
Stearinsäure				fest	fest	fest	fest	fest	fest	fest	1,74	342
Essigsäuremethylester	$0{,}28_5$	$0{,}83_0$		0,37	79	24,9	388,0	117	1685 ,,	1910 ,,	1,74	69
Essigsäureäthylester	$0{,}28_0$	$0{,}83_0$	$0{,}59_0$	0,44	98	23,8	384,0	120	1765 ,,	2159 ,,	1,81	87
Essigsäurepropylester	$0{,}25_0$	$0{,}80_5$		0,58	116	24,3	380,0	124	1835 ,,	2496 ,,	1,78	105
Essigsäurebutylester	$0{,}25_5$				133	24,5	374,0	131	1940 ,,	2888 ,,	1,84	123
Kaprylsäureäthylester	$0{,}12_0$	$0{,}22_0$	$0{,}12_0$		196							196

* Entnommen: Messungen Fredenhagen.

mäßigem Verdunsten sowie bei Selbstzersetzung der Flüssigkeit stets nur die mit neu angesetzten Flüssigkeiten und Gemischen bestimmten Reibungszahlen verwertet.

III. Die gemessenen Werte der Grenzflächenreibung chemisch einheitlicher Flüssigkeiten sind in Tabelle I zusammengestellt und mit anderen stoffspezifischen Größen in Vergleich gebracht. Soweit für die gemessenen Reibungswerte Vergleichsergebnisse[9]) vorliegen, befinden sie sich mit diesen in zufriedenstellender Übereinstimmung, vor allem mit den unter ähnlichen Bedingungen gemessenen Werten von I. Fredenhagen, wenn man Unterschiede in der Relativgeschwindigkeit und der Oberflächenbeschaffenheit und das über die Reproduzierbarkeit von Reibungswerten allgemein bereits Gesagte berücksichtigt.

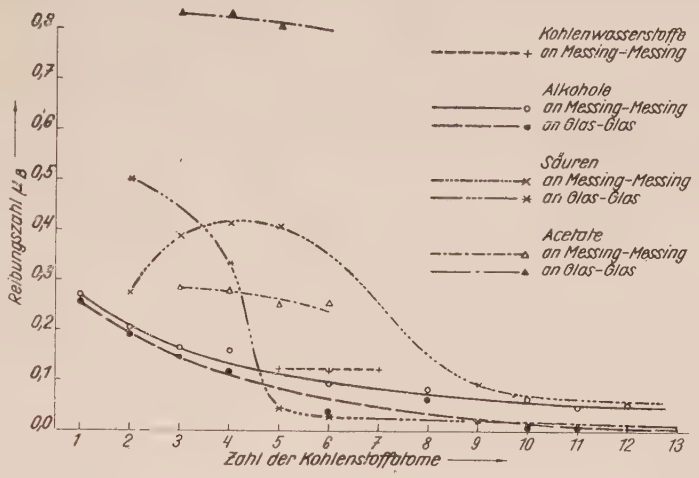


Fig. 1. Reibungszahl μ_B chemisch reiner, einheitlicher Stoffe in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome des Einzelmoleküls an verschiedenen Werkstoffkombinationen.

Die Messungen ergaben deutlich einen Zusammenhang zwischen der Grenzflächenreibung und der chemischen Konstitution des Schmiermittels. Zunächst fällt das Absinken der Reibung mit wachsender Länge der Kette der Kohkenstoffatome des Schmierstoffes (Fig. 1) auf, was bereits von anderen Forschern [Fogg, Hardy[10])] für die Haftreibung gefunden wurde. Besonders deutlich zeigt sich der Abfall mit wachsender Kettenlänge bei den n-Alkoholen, jedoch bestätigt sich der von Hardy und auch von Sameshima und Miyake[9]) (allerdings an Stahl) gefundene lineare Gang höchstens vom Hexanol an. Über einen, wenn auch geringen linearen Abfall der Reibungswerte für die Kohlenwasserstoffe ist auf Grund der vier von uns gemessenen Stoffe ein endgültiges Urteil kaum möglich. Auffallend dagegen ist in der Reihe der n-Fettsäuren ein ausgeprägtes Maximum der Reibung für Buttersäure an Messing-Messing, während die Werkstoffzusammenstellung Glas-Glas einen Abfall zeigt, der im Charakter dem der n-Alkohole entspricht. Aus diesen Daten darf wohl der Schluß gezogen werden, daß bei Alkoholen und Säuren, vielleicht auch bei den Kohlenwasserstoffen, der Reibungswert bei einer Gliederzahl von 15—20 einem konstanten Endwert zustrebt. Die Azetate wie die Halogenbenzole zeigen ebenfalls einen Abfall, wobei für die Halogenbenzole der Unterschied von Brom- und Jodbenzol allerdings, innerhalb der Meßgenauigkeit liegend, aus der Tabelle nicht hervorgeht. Die Alkohole mit verzweigtem Gerüst ergeben an Messing-Messing wesentlich geringere Reibungszahlen als ihre unverzweigten Isomeren, an Glas-Glas jedoch zeigt das hier allein gemessene Isopropanol umgekehrt eine höhere Reibungszahl als das n-Propanol.

Diese zwischen Reibungszahl und Molekülstruktur und Dimensionen angedeuteten Zusammenhänge erfahren ihre Bestätigung durch eine mehr statistische Betrachtung. Fig. 2 zeigt für Messing-Messing — für Glas-Glas ergibt sich ganz ähnliches — die nach der Größe der gemessenen Reibungszahl geordneten Stoffe in Abhängigkeit vom Molekulargewicht, vom Molvolumen, der Länge der Moleküle und des Molekülquerschnittes. Es bestätigt sich dabei ganz allgemein, daß große Moleküldimensionen kleine Reibungszahlen bedingen.

Mit geringen Abweichungen zeigen Messing und Glas die gleichen Zusammenhänge zwischen Grenzflächenreibung und Kettenlänge der Schmierflüssigkeit. Die Größen der Reibungswerte dagegen zeigen erhebliche Unterschiede, und zwar liegen die Werte für Glas zum Teil geringfügig unter denen von Messing, zum andern Teil aber bis zum vier- bis siebenfachen Wert über denen von Messing. Wenn nun einerseits die Messungen deutliche Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Reibung erkennen lassen, so weisen solche Unterschiede der Grenzflächenreibung gleicher Substanzen bei verschiedenen Werkstoffen doch auf andere Wirkungen hin, die, da sie einmal Erhöhung, einmal Erniedrigung der Reibungswerte von Glas gegen die entsprechenden Werte bei

[9]) Neben den Messungen von Dunken-Fredenhagen-Wolf kommen hier die dort ebenfalls wiedergegebenen Grenzreibungsmessungen von Sameshima und Miyake [Bull. chem. Soc. Japan **12**, 96 (1937)] in Frage.

[10]) Im Auszug berichtet bei G. Vogelpohl, Der gegenwärtige Stand der Grenzreibungsforschung, Öl u. Kohle **38**, 347 (1942).

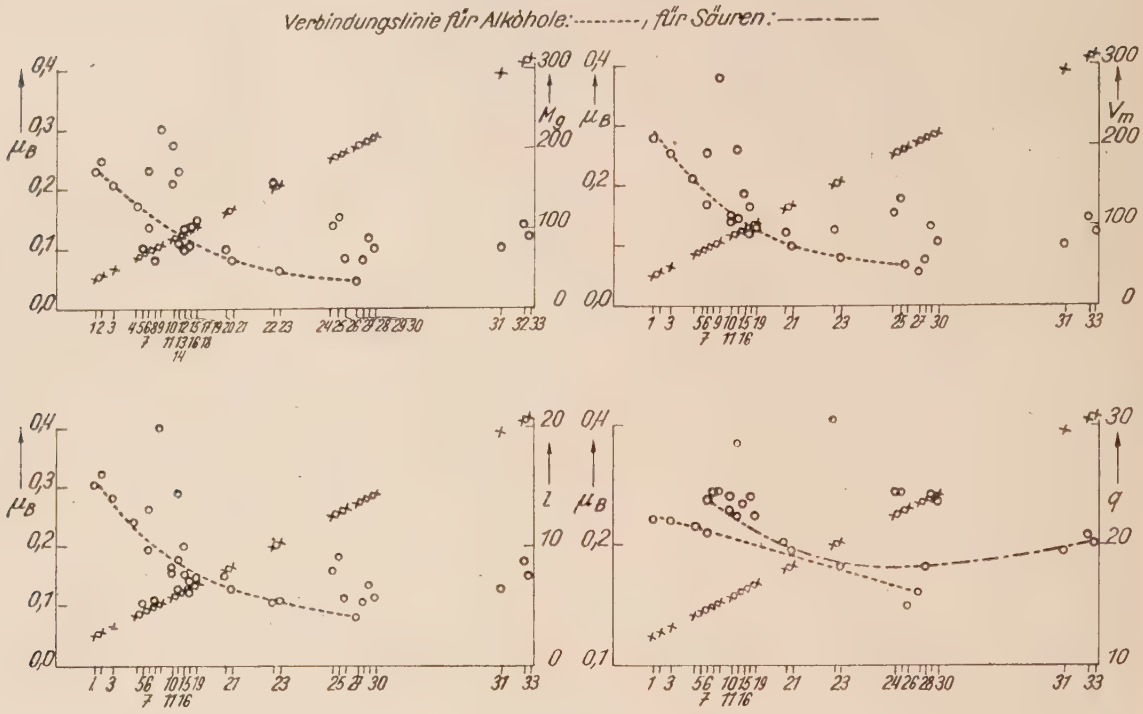


Fig. 2. Reibungszahl $\mu_{B_{Mes./Mes.}}$ (x) chemisch reiner, einheitlicher Stoffe, aufgetragen gegen ihr Molekulargewicht Mg (o, g/Mol), ihr Molvolumen V_M — (o, cm³/Mol), ihre Länge l/Molekül (o, Å) und ihren Querschnitt $q = V_M/l \cdot N_L$ (o, Å²).

Messing ergeben, aus den Verschiedenheiten der geometrischen Struktur der Oberflächen nicht erklärbar sind, und für die es darum naheliegt, die zwischenmolekularen Kräfte in Betracht zu ziehen. Es ist zu beachten, daß die Adsorption von Flüssigkeiten an festen Körpern ein von verschiedenen Kraftwirkungen bestimmter Vorgang ist. Betrachtet man die Kräfte zwischen Atomen bzw. zwischen Atomgruppen und Molekülen, so sind Polkräfte zwischen Polen und Dipolen, Induktionskräfte zwischen Polen und im Molekül induzierten Dipolen und Dispersionskräfte infolge inneratomarer Elektronenbewegung möglich[11]). Quantitativ faßbar sind die zwischenmolekularen Kräfte teilweise am ehesten durch eine kontinuumsmäßige Betrachtung der Festkörper als Dipolbildkräfte (Debye) und Dispersions-Bildkräfte [Lennard-Jones[12])]. Ob indes mit den von Lennard-Jones angegebenen Dispersions-Bildkräften alle Kraftwirkungen zwischen neutralen Atomen und Molekülen dargestellt sind, muß dahingestellt bleiben, und so ist die Frage, wie weit die kontinuumsmäßige Darstellung mit der Summation der atomaren Kräfte identisch ist, zunächst noch offen. Für einen größenmäßigen Vergleich der zwischenmolekularen Kraftwirkungen an Glas und Metall bei dipollosen und Dipolflüssigkeiten, worauf es hier vor allem ankommt, genügt indes die Gegenüberstellung der atomaren Pol-, Induktions- und Dispersionskräfte vollkommen. Es zeigt sich, daß Polkräfte an reinen Metallflächen, die man bei mit Verschleiß verbundener Reibung voraussetzen kann, nicht auftreten, bei Glas dagegen besonders stark zu erwarten sind. Dagegen sind bei Metall die Dispersionskräfte wegen der Größe und Beweglichkeit der Elektronenhülle erheblich stärker anzunehmen als bei Glas und sogar noch größer als die Induktionskräfte bei Glas. So ergibt sich, je nachdem, ob man es mit dipollosen oder Dipolflüssigkeiten zu tun hat, folgende Übersicht über die Hauptkraftwirkungen:

Tabelle II.

	Polare Flüssigkeiten		Dipollose Flüssigkeiten	
	Metall	Glas	Metall	Glas
Polare Kräfte	—	+++	—	—
Induktionskräfte (einschl. Dipol-Bildkräfte)	++	+	—	+
Dispersionskräfte (einschl. Disp.-Bildkräfte)	++	(+)	++	(+)

[11]) K. L. Wolf, Theoretische Chemie Teil 3 (Leipzig 1943), S. 459ff.

[12]) H. Dunken, Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen und in Übermolekülen durch elektrostatische Kräfte, Z. physik. Chem. **193**, 40 (1943).

Das Schema, das natürlich nur eine allgemeine Vorstellung von den verschiedenen an den Grenzflächen sich überlagernden Kraftwirkungen geben will, läßt erkennen, daß dipollose Flüssigkeiten an Metall stärker gebunden sein werden als an Glas, daß aber umgekehrt bei Dipolflüssigkeiten anzunehmen ist, daß bei Glas die Summe aller Kraftwirkungen stärker ist als bei Messing. Wenn nun ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Größe der Grenzflächenreibung und der Größe der zwischenmolekularen Kräfte in irgend einer Weise besteht, so muß er beim Vergleich der an Messing und Glas bestimmten Reibungswerte zum Ausdruck kommen. Und in der Tat zeigt sich, daß die polaren Alkohole und Säuren an Glas einen wenn auch nur wenig kleineren Reibungswert als an Messing zeigen. Umgekehrt aber ist bei den dipollosen Kohlenwasserstoffen der Reibungswert an Glas erheblich größer als an Messing. Die Ester verhalten sich dabei mit ihren in das Molekül eingebauten Dipolen wie dipollose Flüssigkeiten und zeigen höhere Reibungswerte an Glas als an Messing.

Diese qualitativen Überlegungen erweisen die Berechtigung, ja Notwendigkeit, die zwischenmolekularen Kräfte an Grenzflächen zur Behandlung der Grenzflächenreibung heranzuziehen. Allerdings darf nicht übersehen werden, daß keineswegs eine Abhängigkeit der Grenzflächenreibung ausschließlich von solchen Grenzflächenkräften zu erwarten ist. Auf keinen Fall können über diesen Kräften Fragen der Struktur wie auch der mechanischen Beschaffenheit der Grenzflächen sowie deren Änderung durch Verschleiß in ihrem Einfluß auf die Grenzflächenreibung einfach außer acht gelassen werden. Es ist ferner zu beachten, daß die gleichen an Grenzflächen wirksamen zwischenmolekularen Kräfte nicht nur hier, sondern ebenso zwischen den Flüssigkeitsmolekülen selbst bestehen, wodurch der Charakter der Flüssigkeit durch Übermolekülbildung (Assoziation) geändert wird. Die Assoziationskräfte werden im allgemeinen sogar größer als die Adsorptionskräfte sein. Gerade die reibungsvermindernden Flüssigkeiten neigen in besonderem Maße zu Übermolekülbildung, so daß diese Stoffe also eigentlich Gemische von Einermolekülen und Übermolekülen verschiedener Art und Zähligkeit darstellen, was auf die Kräfteverhältnisse an der Grenzfläche nicht ohne Einfluß bleiben kann. Bei der Besprechung der Meßergebnisse an Gemischen verschiedener Stoffe wird auf diese Frage zurückzukommen sein. Aus dem Wechselspiel der zwischenmolekularen Kräfte erklären sich vermutlich die auffallenden Reibungswerte innerhalb, homologer Reihen, z. B. bei Buttersäure, oder die Tatsache, daß Isopropanol an Glas einen höheren, an Messing einen niedrigeren Reibungswert hat als n-Propanol.

Nachdem die Ergebnisse an Messing-Messing und Glas-Glas solche Unterschiede der Reibungswerte ergaben, lag die Frage nahe, welche Reibungswerte chemisch einheitliche Stoffe bei der Zusammenstellung Messing (Walze)—Glas (Platte) ergeben würden. Die wenigen durchgeführten Messungen ergeben jedoch vorerst keine weitergehende Klärung. Wie Fig. 3 zeigt, liegen diese Werte zum Teil zwischen, zum Teil aber außerhalb der Werte für Messing-Messing und Glas-Glas, wobei sich im ganzen ergibt, daß sie sich mehr dem Messing-Messing-Wert nähern. Dieses Ergebnis könnte den Schluß nahelegen, daß hier ein durch die metallische Grenzfläche bestimmter Ordnungszustand dem Gesamtvorgang der Reibung seinen Stempel aufdrückt. Diese Vermutung muß aber sofort eine Einschränkung erfahren, da sich zeigte, daß sich die Glasplatte in vielen Fällen sehr schnell mit einer Metallschicht überzog und somit jedenfalls teilweise die Reibung zwischen Messing-Messing stattfand. Ganz offenbar verwirren also Abtragungs- bzw. Übertragungserscheinungen, wie sie auch von anderen Forschern beim Verschleiß beobachtet sind, die Verhältnisse erheblich und erfordern noch eine eingehende Untersuchung, die in Verbindung mit der bereits gestreiften Frage der Oberflächenbeschaffenheit für verschiedene Festkörper und Festkörperzusammenstellungen eingeleitet ist.

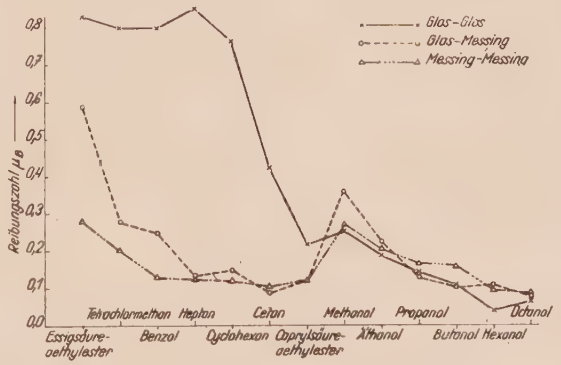


Fig. 3. Reibungszahl μ_B an den Werkstoffkombinationen Messing-Messing, Glas-Messing und Glas-Glas bei Schmierung mit einigen chemisch reinen, einheitlichen Stoffen.

Die Bedeutung, die die viskosimetrische Zähigkeit[13]) für die innere Reibung von Flüssigkeiten hat, läßt die Frage nach einem Zusammenhange zwischen den gemessenen Grenzflächenreibungswerten und der Viskosität entstehen. Wie Fig. 4a für Messing-Messing und Fig. 4b für Glas-Glas zeigen, besteht ein genereller Zusammenhang, wie ihn die hydrodynamische Theorie für die flüssige Reibung fordert, nicht. Damit bestätigt sich zugleich, daß die Messungen tatsächlich im Gebiet der Grenzflächenreibung durchgeführt sind. Im Gegensatz zu dem geforderten Anstieg der Reibung mit wachsender Viskosität

[13]) Unter viskosimetrischer Zähigkeit ist die makroskopische, mit den üblichen Strömungsviskosimetern gemessene Zähigkeit verstanden, wobei der Strömungsquerschnitt um ein Vielfaches (mehr als tausendfaches) die Moleküldimension übertrifft.

zeigt sich — allerdings keineswegs ohne Ausnahmen — daß innerhalb des von uns gemessenen Bereiches kleinen Reibungswerten große Viskositäten zugeordnet sind und umgekehrt. Innerhalb der homologen Reihen (Fig. 5, für Messing-Messing) zeigt sich noch deutlicher, daß dem Abfall der Reibung mit der Kettenlänge des Schmierstoffes ein Anstieg der Viskosität zugeordnet ist, und zwar ist bei den stark abfallenden Alkoholen der Anstieg der Viskosität stärker als etwa bei den schwach abfallenden Kohlenwasserstoffen. Ein solcher Zusammenhang innerhalb der homologen Reihen kann nicht überraschen, da ja die Viskosität ihrerseits eine durch die Nahordnung der Flüssigkeit, d. h. durch Molekülstruktur und zwischenmolekulare Kräfte bedingte Größe ist[14]).

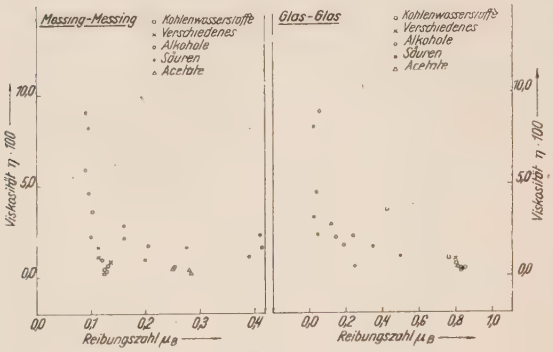


Fig. 4

Wenn, wie ausgeführt, Zusammenhänge zwischen der Grenzflächenreibung und den zwischenmolekularen Kräften an der Grenzfläche bestehen, so liegt nahe zu überprüfen, ob Beziehungen zwischen der Reibung und anderen ebenfalls durch diese Kräfte bestimmten physikalischen Größen wie Grenzflächenspannung oder Haftarbeit bestehen. Da Werte der Grenzflächenspannungen an festen Grenzflächen nicht vorliegen, erscheint ein Vergleich mit der an Quecksilber gemessenen Grenzflächenspannung (Fig. 6) am ehesten geeignet. Bei den Alkoholen und ebenso bei den Azetaten und, soweit nach den geringen Meßpunkten zu beurteilen, den Kohlenwasserstoffen, ist ein Zusammenhang derart gegeben, daß mit wachsender Grenzflächenspannung auch die Reibungszahl wächst. Der empirische Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und Reibung mit

$$\mu = a\gamma + B,$$

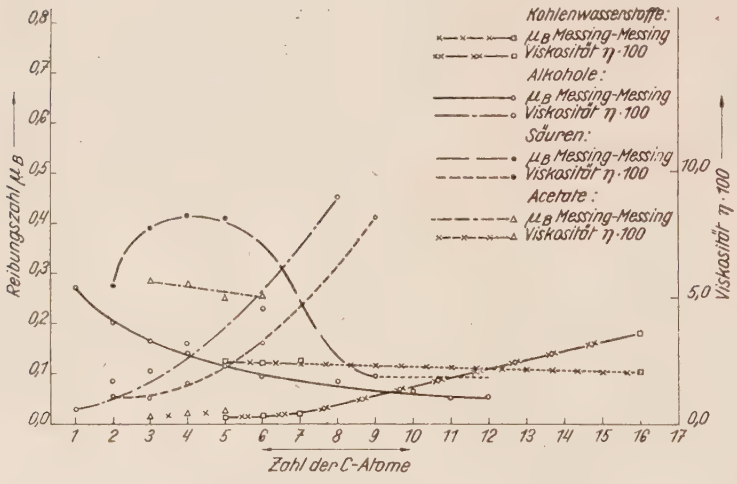


Fig. 5. Grenzflächenreibung und Viskosität homologer Reihen.

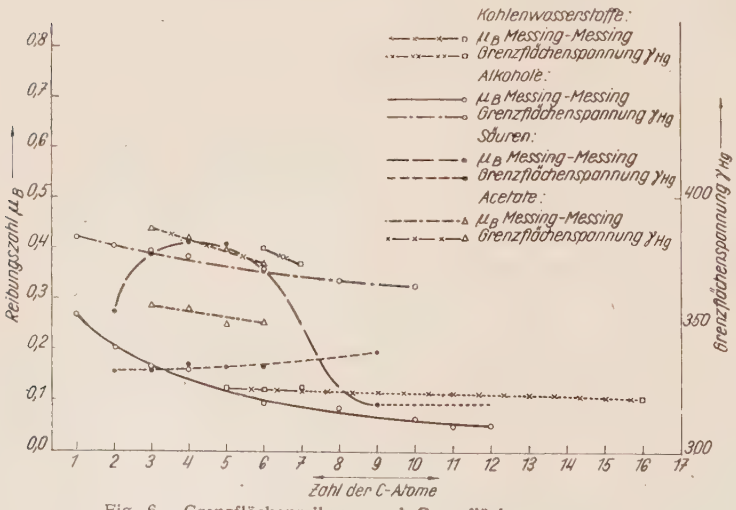


Fig. 6. Grenzflächenreibung und Grenzflächenspannung gegen Hg homologer Reihen.

den Dunken[15]) auf Grund der Hardyschen Reibungsmessungen feststellt, bestätigt sich indes bei unseren nicht linear abfallenden Reibungswerten der Alkohole nicht. Bei den organischen Säuren dagegen zeigt sich bei starkem Abfall der Grenzflächenreibung ein geringer Anstieg der Grenzflächenspannung.

Auch wenn man nach der Gleichung von Dupré die Haft-

[14]) Vgl. K. L. Wolf, Über die wissenschaftlichen Grundlagen der technischen Schmierung, Öl u. Kohle **39**, 403ff. (1943).

[15]) H. Dunken, Über die Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber, Z. physik. Chem., Abt. B **47**, 218 (1940).

arbeit (als spezifische Haftarbeit in erg/cm² oder als Haftarbeit bei engster oder bei statistischer Flächenbesetzung, vgl. Tab. I) bestimmt, so ergibt sich kein allgemeiner Zusammenhang etwa der Art, daß aus der Größe der Haftarbeit Aussagen über zu erwartende Reibungswerte gestattet seien. Innerhalb der homologen Reihen (Fig. 7) allerdings bedeutet wachsende Haftarbeit Absinken der Reibungswerte, und es bestätigt einen zweifellos vorhandenen Zusammenhang der Größen, wenn auch hier in der Reihe der organischen Säuren bei Buttersäure einem Maximum der Reibung ein Minimum der spezifischen Haftarbeit zugeordnet ist. Die Verhältnisse bleiben aber zunächst unübersichtlich. Es darf allerdings dabei nicht übersehen werden, daß die benutzten Vergleichszahlen nur bedingt herangezogen werden können. Zur Bestimmung der hier notwendigen molaren Haftarbeit fehlt einerseits noch die Bestimmung der Grenzflächenspannung an Messing bzw. anderen festen Metallen, andererseits aber die Besetzungsdichte, d. h. die Anzahl der Moleküle je Quadratzentimeter der Grenzfläche, aus der und der spezifischen Haftarbeit erst die molare Haftarbeit bestimmt werden kann. Aber auch bei Vorliegen besserer Vergleichszahlen kann ein einfacher allgemeiner Zusammenhang derart, daß große Grenzflächenspannung oder große Haftarbeit stets kleine Reibung bedeuten, nicht erwartet werden. Ein solcher Zusammenhang wäre nur anzunehmen, wenn das Gleiten bei der Grenzflächenreibung zwischen der Schmierschicht und dem Festkörper stattfindet; das ist aber mit Sicherheit nicht der Fall.

Die bisherigen Ergebnisse an chemisch reinen Flüssigkeiten lassen sich also dahin zusammenfassen, daß innerhalb der Gruppen von Stoffen bzw. homologen Reihen die Gestalt der Moleküle maßgebend für die Größe der Grenzflächenreibung wird, daß aber die Ursache der Verschiedenheiten bei den einzelnen homologen Reihen, insbesondere ihr verschiedenes Verhalten an verschiedenen Grenzflächen, in Art und Größe der zwischenmolekularen Kräfte zu suchen sein wird. Beide Faktoren stehen natürlich in Wechselbeziehung und bestimmen so den Ordnungszustand der Grenzschichten und der Flüssigkeiten; sie bedingen ihrerseits Art und Größe anderer stofflicher Eigenschaften wie Viskosität, Grenzflächenspannung, Besetzungsdichte und Haftarbeit, und zwar teilweise funktional gleichsinnig mit der Grenzflächenreibung, zum Teil aber gegensinnig. Das Bild bleibt bei dem gegenwärtigen Stand der Forschung dadurch scheinbar verwirrend; dennoch zeichnet sich die Fragestellung, die der Weiterführung der Forschung die Richtung weist, in zunehmender Klarheit ab.

IV. Da, wie mehrfach betont, die Grenzflächenreibung ein durch den Adsorptionsvorgang an der Grenzfläche beeinflußter Vorgang ist, ergab sich die Frage, wie bei Verwendung von Zweistoffgemischen verschiedener Konzentration als Schmiermittel ein solcher Einfluß von Adsorptionserscheinungen auf die Größe der Reibung sich auswirken werde. Wenn sich beide Mischungspartner ihrem Konzentrationsverhältnis entsprechend auch an der Grenzfläche festsetzen würden, so wäre zu erwarten, daß, wenn c_1 und c_2 die Konzentrationen in Molenbrüchen sind, die Reibungszahl μ_{12} des Gemisches sich nach der Mischungsregel $\mu_{12} = \mu_1 c_1 + \mu_2 c_2$ additiv aus den Reibungszahlen der Komponenten zusammensetzt. Wenn jedoch einer der Mischungspartner nach Art oder Menge bevorzugt adsorbiert wird, so müssen Abweichungen von dieser Regel eintreten etwa in der Weise, daß bereits ein geringer Zusatz des Stoffes 2 den Reibungswert des Gemisches stärker als linear mit dem Molenbruch verändert. Ein solches Verhalten eines Stoffes ist als Reibungsaktivität zu bezeichnen, entsprechend dem Begriff Grenzflächenaktivität für ähnliche Erscheinungen bei der Grenzflächenspannung von Stoffgemischen. Zunächst mag der Begriff der Reibungsaktivität ganz allgemein darauf hindeuten, daß ein Partner des Gemisches in dem für den Reibungsvorgang wichtigen Bereich stärker als der andere wirksam ist; in welcher Weise ein Zusammenhang zwischen Reibungsaktivität, Adsorption und Grenzflächen-

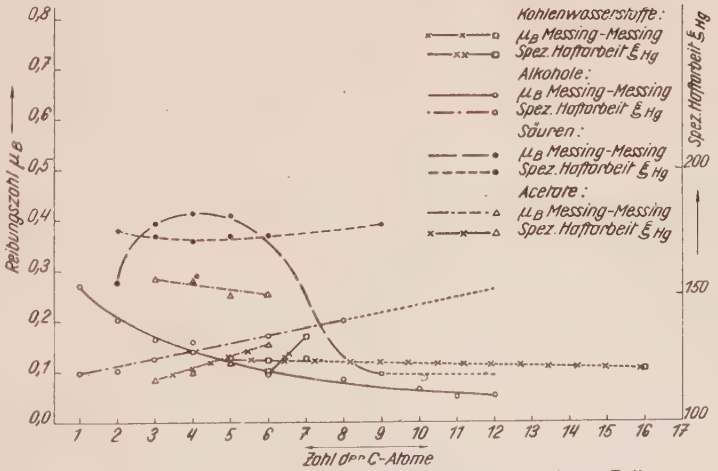


Fig. 7. Grenzflächenreibung und Spez. Haftarbeit homologer Reihen.

aktivität bei der komplexen Natur der Vorgänge bei der Grenzflächenreibung besteht, bedarf dabei noch der Klärung im einzelnen.

Die Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenreibung an Zweistoffgemischen wurden durchgeführt an Gemischen von Kohlenwasserstoffen, von Kohlenwasserstoffen mit Halogenbenzolen, mit Fettsäuren, Alkoholen und einigen Estern, und zwar an der Werkstoffpaarung Messing-Messing sowie teilweise an Glas-Glas und an Messing-Glas. Aus dem breiten Meßmaterial, das an anderer Stelle niedergelegt ist, sollen hier nur die wesentlichsten Ergebnisse mitgeteilt werden.

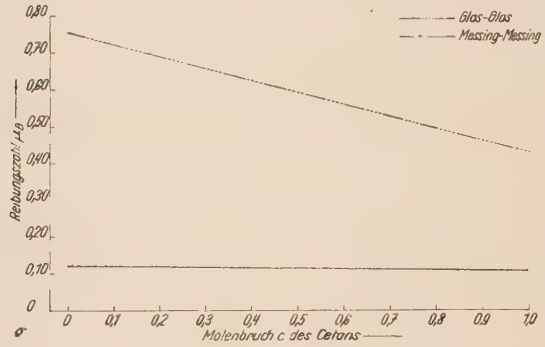


Fig. 8. Reibungszahl μ_B von Gemischen von Cetan mit Zyklohexan an Glas-Glas und Messing-Messing.

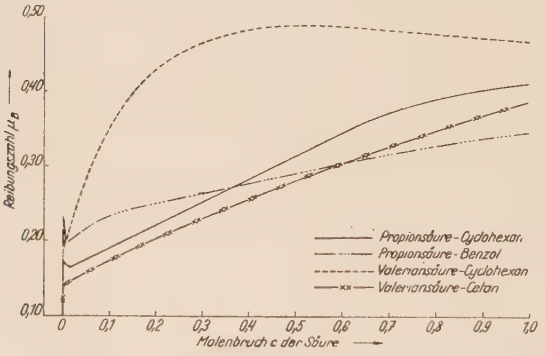


Fig. 9. Messing-Messing. Reibungszahl μ_B von Gemischen von n-Fettsäuren mit verschiedenen Lösungsmitteln.

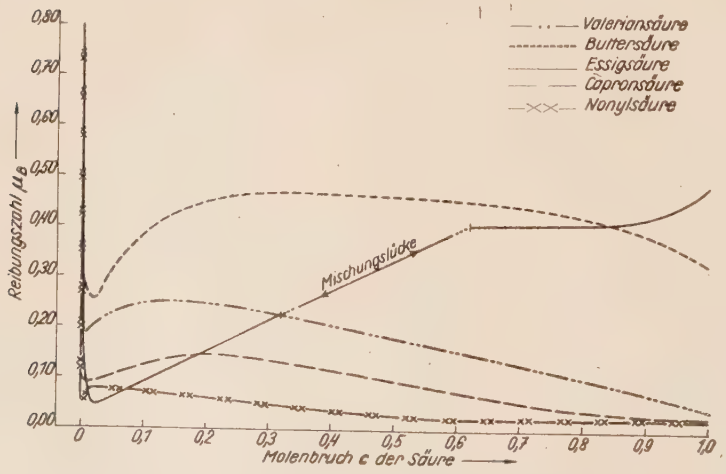


Fig. 10. Glas-Glas. Reibungszahl μ_B von Gemischen von n-Fettsäuren mit Zyklohexan.

Bei den Gemischen unpolarer Flüssigkeiten, also den dipollosen Kohlenwasserstoffen untereinander, ergibt sich eine Konzentrationsabhängigkeit des Reibungswertes nach der Mischungsregel, so daß der Verlauf des Reibungswertes durch eine die beiden Reibungswerte der unvermischten Stoffe verbindende Gerade wiedergegeben werden kann. Als Beispiel zeigt Fig. 8 die Gemische von Cetan und Zyklohexan für Messing und Glas; Benzol-Zyklohexan, Heptan-Zyklohexan, Cetan-Benzol usw. zeigen entsprechende Ergebnisse.

Einen ganz anderen Verlauf zeigen dagegen die Gemische von Fettsäuren in Kohlenwasserstoffen, deren Grenzflächenreibung an Messing-Messing bereits von Dunken, Fredenhagen und Wolf[16]) diskutiert sind. Die dort gefundenen Ergebnisse konnten bestätigt und für Glas-Glas ebenfalls nachgewiesen werden. An Messing (Fig. 9) zeigt sich zunächst bei kleinsten Konzentrationen ein Anstieg, der die starke Reibungsaktivität der Fettsäuren beweist. Diesem Maximum der Reibungswerte folgt dann meist ein Minimum der Reibung bei immer noch kleinen Konzentrationen von Molenbrüchen unter 0,05. Bei Glas (Fig. 10), wo der Reibungswert des reinen Kohlenwasserstoffs erheblich über dem der Fettsäuren liegt, kommt die Reibungsaktivität noch entschiedener zum Ausdruck. Bereits bei Molenbrüchen von 0,001 bis 0,01 ist der Reibungswert auf den der reinen Fettsäuren abgefallen. Mit wachsender Konzentration zeigt sich ein Wiederanstieg der Reibungswerte, der auf Übermolekülbildung zurückgeführt werden kann. Da Fettsäuren stark, aber ausschließlich zu Doppelmolekülbildung neigen, bedingt die Konkurrenz zwischen den grenzflächen- und reibungsaktiven polaren Einermolekülen und den Doppelmolekülen mit wachsender Säurekonzentration rein statistisch die Verdrängung der Einermoleküle an der Grenzfläche. Der starke Einfluß klein-

[16]) Dunken-Fredenhagen-Wolf, loc. cit. Für Nonylsäure in Zyklohexan ergaben unsere Messungen einen anderen, mit dem der übrigen Fettsäuren aber besser übereinstimmenden Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Reibungswerte.

ster Mengen polarer Gruppen auf die Größe der Reibung weist erneut darauf hin, daß die durch zwischenmolekulare Kräfte in der Grenzschicht bestimmten Ordnungszustände von großem Einfluß auf die Größe der Grenzflächenreibung sind. Andererseits bestätigen die Messungen an Fettsäuregemischen auch, daß aus Angaben über die zwischenmolekularen Kräfte an Grenzflächen allein keine eindeutigen Aussagen über Reibungswerte zu erwarten sind, daß vielmehr der Wirkung der gleichen Kräfte in der Flüssigkeit selbst, also der Assoziation und ihrer Rückwirkung auf den Ordnungszustand an den Grenzflächen, besondere Beachtung zu schenken ist.

Bei den Gemischen von Halogenbenzolen mit Kohlenwasserstoffen, bei denen die Werte der reinen Stoffe nicht wesentlich verschieden sind, zeigt sich (Fig. 11) bei Chlorbenzol eine fast lineare Änderung der Reibung, bei Brom- und Jodbenzol dagegen ein ausgeprägtes Minimum. Ob diese als verursacht durch reibungs- und grenzflächenaktive polare Einermoleküle und der Wiederanstieg durch Assoziation zu Übermolekülen anzusehen sind, wird aus diesen Messungen allein nicht zu entscheiden sein.

Die Gemische der n-Alkohole mit Kohlenwasserstoffen an Messing zeigen von Methanol bis Propanol eine geringe Reibungsaktivität

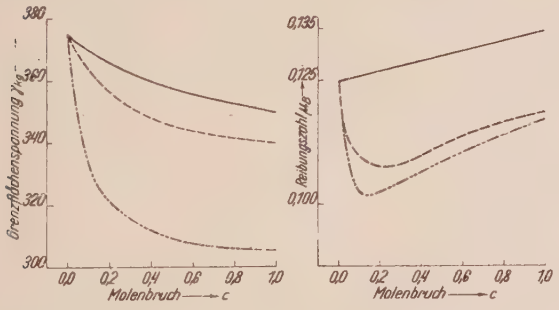


Fig. 11. Grenzflächenspannung γ_{Hg} (erg/cm²) und Reibungszahl $\mu_{B\,Mess./Mess.}$ von Gemischen der Halogenbenzole mit Heptan bzw. Zyklohexan.

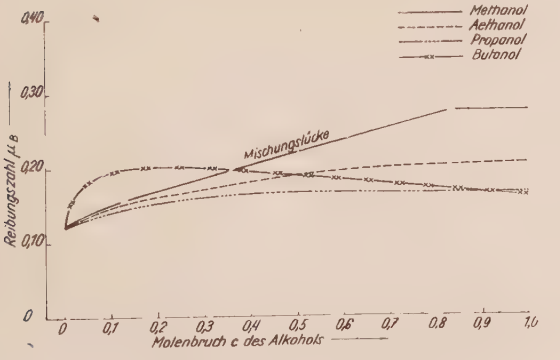


Fig. 12. Messing-Messing. Reibungszahl μ_B von Gemischen von n-Alkoholen mit Zyklohexan.

(Fig. 12). Von Butanol an ändert sich der Charakter der Kurven erheblich, die Reibungswerte steigen weit über den Wert der reinen Alkohole zu einem Maximum an (Fig. 13). Den gleichen Verlauf zeigen die verzweigten Alkohole (Fig. 14). Als Ursache dieses Verlaufes ist die Zunahme der Übermoleküle verschiedenster Art und Zähligkeit mit wachsender Konzentration in der Grenzschicht anzunehmen. Der beobachtete Anstieg bei Butanol und den folgenden Gliedern der Reihe wird auf niedrige und wohl hauptsächlich polare, der Wiederabfall aber auf zunehmenden Einfluß höherzähliger unpolarer Moleküle zurückzuführen sein. Bei den Messungen an Glas-Glas kommt die Reibungsaktivität der n-Alkohole noch entschiedener zum Ausdruck (Fig. 15) und nimmt mit wachsender Kettenlänge zu. Bei den ersten Gliedern wird bei kleinen Alkoholkonzentrationen ein durch Einermoleküle oder Übermoleküle geringer Zähligkeit bestimmter, in einem gewissen Bereich stabiler Zustand erreicht, der dann bei steigender Konzentration durch das statistische Überwiegen höherer Übermoleküle wieder geändert wird. Dies zeigt sich noch ausgeprägter bei der hier nicht abgebildeten Konzentrationsabhängigkeit der Reibung von Isopropanol in Zyklohexan. Die stärkere Ausprägung der Reibungsaktivität der höheren Alkohole legt die Deutung nahe, daß in der Konkurrenz um die Besetzung der Grenzfläche die niederen Alkohole den dipolfreien Stoffen unterlegen, die höheren ihnen aber überlegen sind, wie es von H. Dunken[17]) bereits ähnlich bei Messungen von Grenzflächenspannungen festgestellt wurde.

Einen ähnlichen, offenbar auch durch Übermolekülbildung verwickelt gestalteten Verlauf zeigen die Gemische von Estern mit Kohlenwasserstoffen, wozu Fig. 16 für Messing-Messing als Beispiel gebracht sei. Allerdings ergibt sich hier nur teilweise eine ausgeprägte Reibungsaktivität; Essigsäureäthylester zum Beispiel zeigt einen sehr anomal anmutenden Verlauf, der unter Umständen teilweise auch darin seine Ursache haben kann, daß die Moleküle mit der eingebauten Dipolgruppe zunächst parallel zur Grenzfläche geordnet sind und erst bei einer bestimmten Konzentration ihre Lage ändern und sich aufzurichten beginnen. Für Glas-Glas bleibt das Bild bei Estern in Zyklohexan ebenfalls komplex.

Die an der Zusammenstellung Messing-Glas für Alkohole und Ester durchgeführten Messungen ergeben über das Gesagte hinaus zunächst keine weiteren Aufklärungen.

Eine vergleichende Besprechung der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenreibung und der Grenzflächenspannung, die nach allem

[17]) H. Dunken, vgl. Fußnote 12.

bereits Gesagten nahegelegt ist, wurde für Fettsäuren in Kohlenwasserstoffen in der mehrfach erwähnten Arbeit von Dunken, Fredenhagen und Wolf versucht. Schon diese Verfasser stellten fest, daß sich dabei zum Teil Entsprechungen, zum Teil Divergenzen ergeben. Unsere Messungen vereinheitlichen das Bild insofern, als auch für Nonylsäure in Zyklohexan sich ein der Kon-

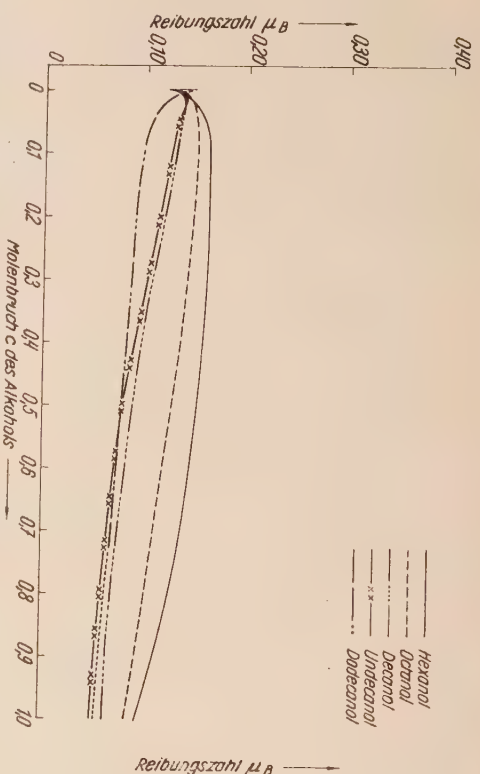


Fig. 13. Messing-Messing. Reibungszahl μ_B von Gemischen von n-Alkoholen mit Zyklohexan.

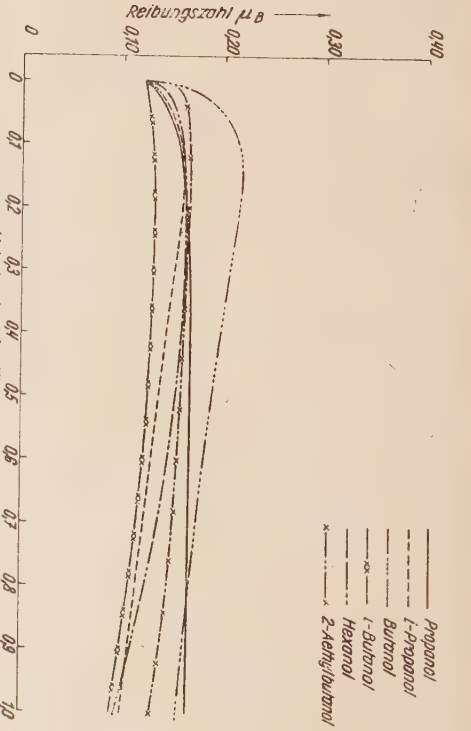


Fig. 14. Messing-Messing. Reibungszahl μ_B von Gemischen von normalen und verzweigten Alkoholen mit Zyklohexan.

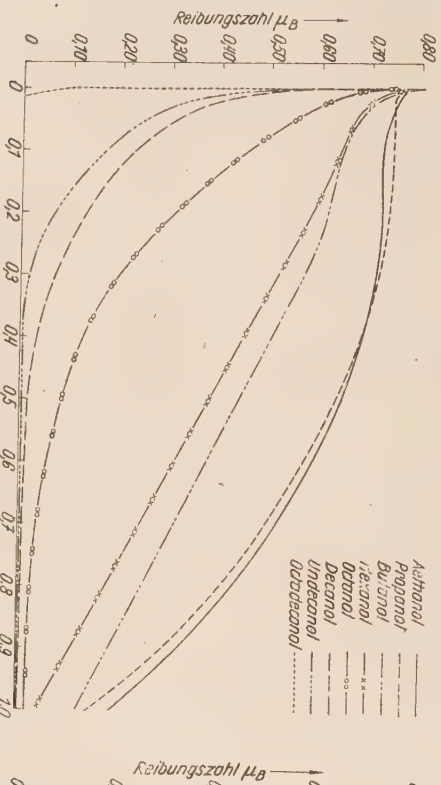


Fig. 15. Glas-Glas. Reibungszahl μ_B von Gemischen von n-Alkoholen mit Zyklohexan.

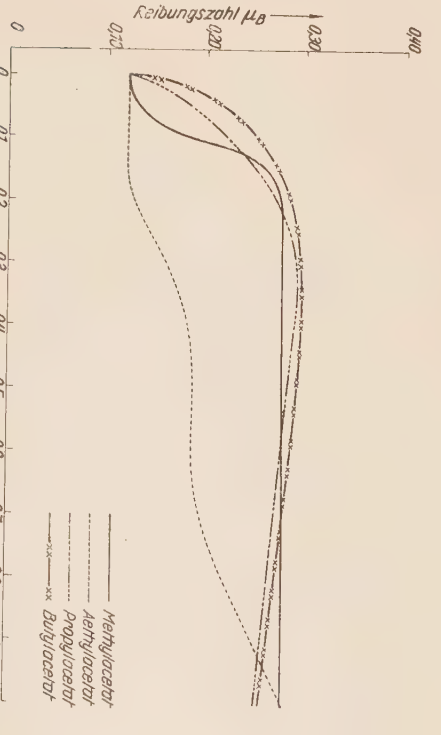


Fig. 16. Messing-Messing. Reibungszahl μ_B von Gemischen von Essigsäureestern mit Zyklohexan.

zentrationsabhängigkeit der Reibung bei den anderen Fettsäuren ziemlich entsprechender Verlauf ergibt. Bei allen Fettsäuren zeigt sich bei kleinen Konzentrationen sowohl starke Reibungsaktivität als auch starke Grenzflächenaktivität. Während die Grenzflächenspannungen (Fig. 17) aber unterhalb Molenbrüchen von 0,05 nur ein Minimum durchlaufen, um dann auf oder sogar leicht über den Wert des reinen Stoffes zu steigen, durchläuft die Grenzflächenreibung im gleichen Bereich ein Maximum, fällt — mit Ausnahme von Nonylsäure — wieder zu einem Minimum ab, um dann in ähnlicher Weise wie die Grenzflächenspannung zum Wert des reinen Stoffes anzusteigen. In dieser Verschiedenheit liegt ganz offenbar ein Hinweis dafür vor, daß bei Molenbrüchen unter 0,05 Vorgänge eintreten, die nur auf die Reibung, nicht aber auf die unmittelbar adsorbierten Schichten von Einfluß sind; wir kommen auf diese Frage noch zurück.

Für einen Vergleich der Werte der Grenzflächenspannung und Grenzflächenreibung bei den Halogenbenzolen liegen nur Grenzflächenspannungen von Gemischen mit dem in seinem Verhalten dem Zyklohexan sehr ähnlichen Heptan vor (Fig. 11). Aber auch hier sind Zusammenhänge ersichtlich. Sowohl die Grenzflächenaktivität als auch die Reibungsaktivität werden von Chlor- zu Jodbenzol immer ausgeprägter. Ob die Unterschiede im Kurvenverlauf auf die verschiedenen Mischungspartner — Heptan bzw. Zyklohexan — zurückzuführen sind oder in der Verschiedenheit der Vorgänge der Grenzflächenspannung und Grenzflächenreibung ihre Ursache haben, muß in diesem Fall allerdings dahingestellt bleiben.

Schließlich liegen noch für eine Reihe von Alkoholen in Zyklohexan die Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung vor (Fig. 18). Der Vergleich mit der Grenzflächenreibung (Fig. 14) bestätigt wieder den Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen. Dem raschen Anstieg der Reibungswerte bis zu Molenbrüchen von etwa 0,2 ordnet sich ein entsprechendes Absinken der Grenzflächenspannung zu. Aber auch hier können Verschiedenheiten nicht übersehen werden: bei hohen Konzentrationen fallen die Reibungswerte fast linear ab, während die Grenzflächenspannungen stärker als linear anwachsen.

Faßt man die Ergebnisse dieses Vergleichs zwischen Grenzflächenspannung und Grenzflächenreibung zusammen, so beobachtet man gewisse allgemeine Zusammenhänge, die auf gleichartige Einflüsse der Adsorption an den Grenzflächen für beide Vorgänge hinweisen. Andererseits aber finden wir die bereits bei den Ergebnissen an chemisch einheitlichen Stoffen gemachte Feststellung, daß ein unmittelbarer allgemeiner Zusammenhang zwischen beiden Größen nicht besteht, erneut bestätigt, und halten aus diesen Gründen gerade die Verschiedenheiten im Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit beider Grö-

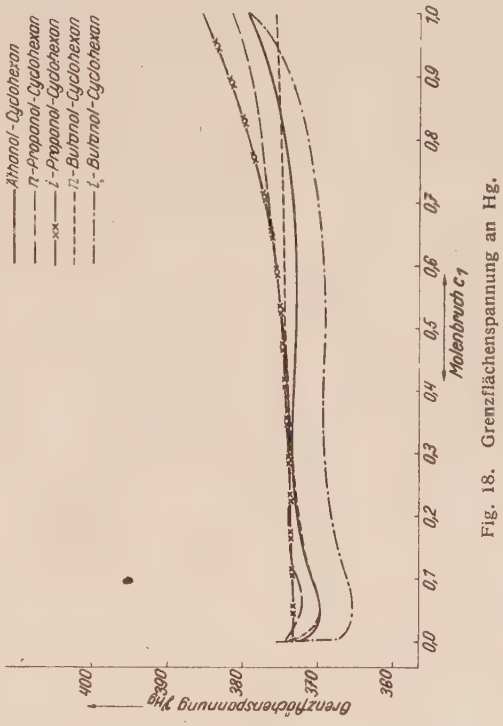


Fig. 18. Grenzflächenspannung an Hg.

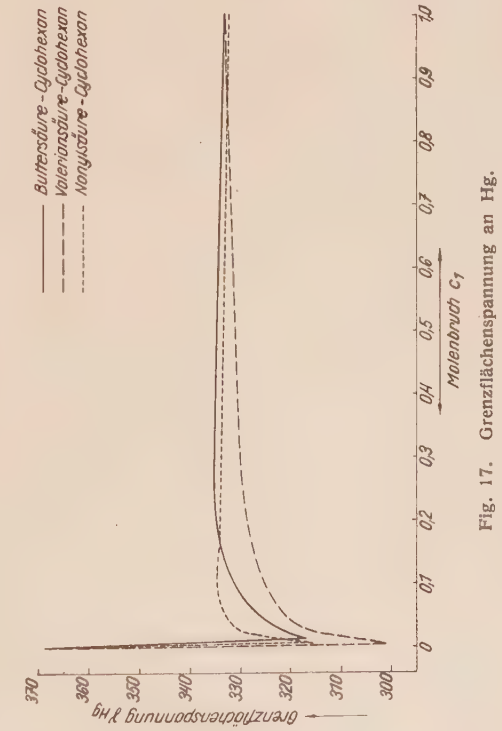


Fig. 17. Grenzflächenspannung an Hg.

ßen für bemerkenswerte Ansatzpunkte weiterer Erwägungen. Es wird damit die Anschauung gestärkt, daß die unmittelbaren Verhältnisse an der Grenzschicht Festkörper—Flüssigkeit nicht primär die Grenzflächenreibung bestimmen. Ausreichende Haftfestigkeit des Schmiermittels am Festkörper ist nur eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für kleine Grenzflächenreibung. Die für den Reibungsvorgang entscheidende Frage ist, wie sich der durch den Adsorptionsvorgang in der Grenzschicht ausgebildete Ordnungszustand in die Flüssigkeit fortpflanzt. Nimmt man zunächst einmal eine monomolekulare Adsorptionsschicht an — und sie stärker anzunehmen liegen bisher keine schlüssigen Erfahrungstatsachen vor — so erscheint es für den Vorgang der Grenzflächenreibung entscheidend, in welcher Weise und durch welche Kräfte gebunden sich die nächsten Molekülschichten ordnen. Die oft bestehende Vorstellung, daß sich ein durch viele Molekülschichten reichender quasi-kristalliner Ordnungszustand aus der Adsorptionsschicht heraus in die Flüssigkeit fortpflanze, ist höchstens bei Stoffen mit zwei polaren endständigen Gruppen zu erwarten. Sonst aber hängt dieser Ordnungszustand, der einen Übergang zur statistischen Flüssigkeitsordnung darstellt, einerseits ab von den Kräften der „freien" Enden der adsorbierten Molekülschicht (und damit indirekt von den Adsorptionskräften selbst), andererseits aber von den allgemeinen Assoziationskräften in der Flüssigkeit. Es ist gut vorstellbar, daß große zwischenmolekulare Kräfte in der Grenzschicht Festkörper—Flüssigkeit bei dem einen Stoff ausgesprochen schwache zwischenmolekulare Kräfte in der Übergangsschicht und damit kleine Reibungen, im anderen Fall dagegen wesentlich stärkere Bindungen zulassen. Die zwischenmolekularen Kräfte in der „Übergangsschicht" werden damit zu den eigentlich entscheidenden Größen für die Festigkeit dieser Schicht und damit auch für die Größe der Grenzflächenreibung[18]). Mit dieser Hilfsvorstellung einer Übergangsschicht, über die unsere Kenntnis durch weitere Erforschung der energetischen und morphologischen Verhältnisse der Grenzschichten und der Flüssigkeiten von zwei Seiten her immer mehr eingeengt werden muß, ist allerdings der Vorgang der Grenzflächenreibung keineswegs restlos erfaßt. Denn wenn unterstellt wird, daß das Gleiten bei der Reibung im Bereich geringster Festigkeit stattfindet, so kann ein solcher Bereich ebensogut statt in der Flüssigkeit im Festkörper liegen. Das Verhalten der Festkörper unter örtlich hohen spezifischen Flächendrucken und der bei Grenzflächenreibung auftretende Verschleiß sind also ein weiterer wesentlicher Fragenbereich der Gesamterscheinung der Grenzflächenreibung.

[18]) In ganz anderer Weise gelangten Heidebroek und Mitarbeiter bei technischen Versuchen zur Schmierung zum Problem der Festigkeit dünner Flüssigkeitsschichten. Vgl. E. Heidebroek und E. Pietsch, Untersuchungen über den Schmierzustand in der Grenzreibung, Forschg. Ingenieurwes. **12**, 74f. (1941).

Zusammenfassung.

Nach einer einleitenden begrifflichen Klarstellung der verschiedenen Reibungstypen werden Versuche zur Messung der Grenzflächenreibung von organischen Stoffen und ihren Zweistoffgemischen an Messing und an Glas mitgeteilt.

Die Messungen an chemisch einheitlichen Stoffen ergeben einen, wenn auch verschieden stark ausgeprägten Abfall der Reibungswerte mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome innerhalb der homologen Reihen. Die Unterschiede an Glas und Messing lassen sich dabei mit der Verschiedenartigkeit der zwischenmolekularen Kräfte in der Grenzschicht bei dipollosen und Dipol-Flüssigkeiten in Zusammenhang bringen. Zusammenhänge genereller Art zwischen Viskosität und Grenzflächenreibung bestehen nicht. Innerhalb der homologen Reihen erweist sich allgemein, daß die Grenzflächenreibung mit wachsender Viskosität absinkt. Ferner zeigen sich innerhalb der homologen Reihen Zusammenhänge mit der Grenzflächenspannung und der spezifischen Haftarbeit, die jedoch wegen der komplexen Natur der Grenzflächenreibung zunächst noch nicht auf einfache allgemeine Gesetzmäßigkeiten zurückgeführt werden können.

Die Ergebnisse der Reibungsmessungen an Zweistoffgemischen lassen eine starke Reibungsaktivität polarer Mischungspartner erkennen, deren Voraussetzung eine selektive Adsorption in der Grenzschicht ist. Die Konzentrationsabhängigkeit der Reibungswerte beweist den Einfluß der Übermolekülbildung in der Flüssigkeit und an der Grenzschicht auch auf die Grenzflächenreibung. Vergleiche der Konzentrationsabhängigkeit von Grenzflächenspannung und Grenzflächenreibung geben Anlaß zu grundsätzlichen Bemerkungen zur Physik der Grenzflächenreibung.

* * *

Die vorliegenden Messungen wurden von I. L. Gauditz im Rahmen einer Dissertation über Grenzflächenreibung, die Messungen der Grenzflächenspannung von Frl. Hofmann ausgeführt. Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf und Herrn Dozent Dr. H. Dunken danken die Verfasser für Anregungen und klärende Aussprachen.

Über die Diffusion der durch Elektrolyse entstandenen Massen.

(Über Diffusionsgleichungen IV.)

Von Alfred Dobrowsky (Wien). (Eingegangen am 8. August 1944)

Im folgenden soll die mit der Elektrolyse verbundene Diffusion untersucht werden.

Hierbei wird angenommen, daß die Elektrolyse in einem prismatischen, unendlich langem Raum vor sich geht, dessen Endflächen die Elektroden bilden. Wenn die primär oder sekundär erzeugten Stoffe löslich sind, so werden sie von der Elektrode wegdiffundieren.

Das Problem besteht in der Berechnung der Diffusion in einem einseitig geschlossenen Raum, an dessen Grenzfläche sich fortlaufend eine zeitlich konstante Stoffmenge bildet. Die theoretischen Ableitungen werden sich auch auf andere Vorgänge übertragen lassen, die in einer dauernden Stoffzufuhr an die Grenzfläche eines Diffusionsraumes bestehen. Als ein solcher Prozeß mag z. B. die Zementation des Eisens im Kohlenoxydstrom angesehen werden.

Ein weiterer hierher gehöriger Fall ist die Bestrahlung eines Körpers mit einem radioaktiven Präparat, wobei der Oberfläche fortlaufend eine zeitlich konstante Menge von Zerfallsprodukten aufgezwungen wird, die sich durch Diffusion weiter verteilt. In der Metallurgie wird sich die Anwendung radioaktiver Indikatoren als eine vielversprechende Forschungsmethode entwickeln, die uns z. B. über die Fragen der Selbstdiffusion, der Härtung oder der C-Diffusion im Austenit Aufklärung bringen wird.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich auf die Diffusion radioaktiver Stoffe übertragen, wenn man an Stelle der Stromdichte die Strahlungsintensität pro Kubikzentimeter einsetzt.

Berechnung des Konzentrationsfeldes des elektrolytisch abgeschiedenen Stoffes.

Wie immer bei Diffusionsproblemen geht man von der allgemeinen Differentialgleichung der Diffusion[1])

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \tag{1}$$

aus. Zu Beginn der Elektrolyse ist die Konzentration s der abgeschiedenen Masse überall gleich Null, die Anfangsbedingung ist also

$$\begin{aligned} t &= 0 \\ s &= 0. \end{aligned} \tag{2}$$

Bei der Elektrolyse mit konstanter Stromstärke scheiden sich in gleichen Zeiten gleiche Mengen ab. Das Konzentrationsgefälle wird an der Elektrodenoberfläche proportional sein der entstehenden Substanzmenge, da diese ja ständig von dort abströmen muß. Für jedes t wird sich an der Elektrode der Randwert

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=0} = -c \tag{3}$$

einstellen. Alle Konzentrationskurven im s, x-Diagramm werden daher von der Ordinate $x = 0$ unter demselben Winkel abgehen. In unendlicher Entfernung wird die Konzentration stets unmerklich bleiben und dies gibt die letzte Randbedingung

$$\begin{aligned} x &= \infty \\ s &= 0 \\ \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=\infty} &= 0 \end{aligned} \tag{4}$$

Konzentrationsgefälle und Konzentration werden also von dem absoluten Höchstwert an der Elektrode mit zunehmender Entfernung monoton abnehmen. Führen wir eine neue Größe

$$\varphi = c + \frac{\partial s}{\partial x} \tag{5}$$

ein, mit den Randwerten

$$\begin{aligned} x &= 0 \qquad x = \infty \\ &\text{und} \\ \varphi &= 0 \qquad \varphi = c, \end{aligned}$$

so wird nach (1) und (5)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial s}{\partial t} \tag{6}$$

und somit

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial \frac{\partial s}{\partial t}}{\partial x} = \frac{1}{D} \frac{\partial \frac{\partial s}{\partial x}}{\partial t} = \frac{1}{D} \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \tag{7}$$

Hiermit erhalten wir also eine Differentialgleichung, die analog der Gleichung (1) gebaut ist, nämlich

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}. \tag{8}$$

Bekanntlich läßt sich diese Differentialgleichung durch das Laplacesche Integral lösen

$$\varphi = A \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} \cdot d\eta = c + \frac{\partial s}{\partial x}, \tag{9}$$

wenn wir wie üblich

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{x}{2\sqrt{\vartheta}}$$

setzen.

[1]) Über eine Methode, Diffusionsprobleme auf einem grundsätzlich anderen Weg zu lösen, werde ich in einer folgenden Arbeit berichten.

Multiplikation mit dx und Integration führt zu

$$c\int dx + \int ds = A\int dx \int e^{-\eta^2}\, d\eta = A\int u \cdot dx, \quad (10)$$

wenn man das Laplacesche Integral gleich u setzt. Jetzt läßt sich die Integration nach der Regel

$$\int u \cdot dx = ux - \int x \cdot du$$

mit $du = e^{-\eta^2} \cdot d\eta$ leicht ausführen, und man erhält

$$cs + x = Ax \int e^{-\eta^2} d\eta + A\sqrt{Dt} \cdot e^{-\eta^2}. \quad (11)$$

Zu Beginn der Elektrolyse ($t = 0$, $\eta = \infty$) ist für jedes x auch $s = 0$. Wegen

$$\int_0^\infty e^{-\eta^2} d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

wird die Konstante

$$A = c \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (12)$$

und daher wird, wenn wir das Gaußsche Wahrscheinlichkeitsintegral mit

$$\Phi(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-\eta^2} \cdot d\eta \quad (13)$$

bezeichnen und seine Ableitung mit

$$\Phi_1(\eta) = \frac{d\Phi(\eta)}{d\eta} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta^2} d\eta, \quad (14)$$

die Konzentration s endlich

$$s = c\,[x\Phi(\eta) + \sqrt{\vartheta}\,\Phi_1(\eta) - x]. \quad (15)$$

Die numerische Auswertung (Tabelle I) wird erleichtert durch Jahncke-Emde: Funktionentafeln mit Formeln und Kurven (Leipzig 1938), wo $\Phi(\eta)$ und $\Phi_1(\eta)$ tabelliert sind.

Wie in allen Diffusionsgleichungen, so kommt auch hier die Diffusionskonstante D stets mit t multipliziert vor. Setzen wir daher wie früher[2]) $Dt = \vartheta$ und auch noch $c = 1$, so ist aus der Tabelle I und Fig. 1 die Konzentration als Funktion der Zeitdauer und des Abstandes von der Elektrode ersichtlich; c ist proportional der Stromdichte (Amp./cm²). Gleichung (15) gibt nach x differenziert

$$\frac{\partial s}{\partial x} = c\,[\Phi(\eta) + \eta\,\Phi_1(\eta) + \sqrt{\vartheta}\,\Phi_2(\eta) - 1]. \quad (16)$$

Für $x = 0$ wird auch $\eta = 0$ und dann wird, weil $\Phi(0)$ sowie $\Phi_2(0)$ — wie nebenbei gesagt alle geraden Ableitungen des Gaußschen Integrals für das Argument 0 verschwinden —

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=0} = -c,$$

wie wir anfangs vorausgesetzt haben. Aber auch für $t = \infty$ wird $\eta = 0$. Dann wird für jedes x

$$\frac{\partial s}{\partial x} = -c.$$

[2]) Kolloid-Z. **104**, 58 (1943).

In der Tat findet man die mit der Zeit fortschreitende Angleichung an ein konstantes Konzentrationsgefälle schon in den wenigen Kurven der Fig. 1 angedeutet. Für $x = 0$ wird nach (15)

$$s = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\vartheta}. \quad (17)$$

Unmittelbar an der Elektrode ist also die Konzentration der Quadratwurzel aus der Zeit proportional.

Tabelle I.

	$\vartheta = 1$	4	16	64	256	1024	4096
$x = 0$	1,127	2,254	4,508	9,016	18,032	36,064	72,128
1	0,399	1,396	3,583	8,062	17,067	35,117	71,220
2	0,100	0,799	2,793	7,167	16,125	34,134	70,233
4	0,002	0,201	1,597	5,585	14,334	32,250	69,536
8		0,004	0,402	3,194	11,170	28,663	64,499
16			0,008	0,804	6,388	22,341	57,338
32				0,016	1,608	12,778	44,682
64					0,032	3,216	25,555
128						0,063	6,432
256							0,125

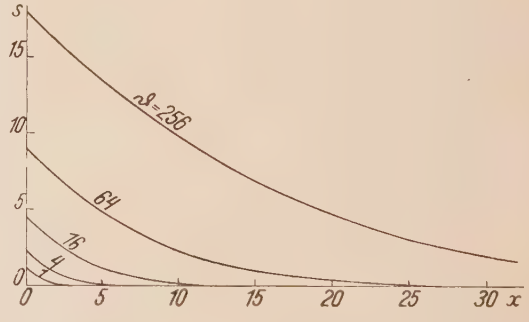


Fig. 1. Konzentration als Funktion der Zeit und des Abstandes von der Elektrode.

Die Berechnung der Masseverteilung.

Die folgende Rechnung soll zeigen, welche Stoffmenge m_ϑ zur Zeit ϑ im Raum zwischen der Elektrode bis zum Abstand x vorhanden ist. Nach (15) ist

$$m_\vartheta = \int_0^x s \cdot dx = \int_0^x x\Phi(\eta)\, dx + \int_0^x \sqrt{\vartheta}\,\Phi_1(\eta)\, dx - \int_0^x x \cdot dx. \quad (18)$$

Die bis zur Zeit ϑ überhaupt entstandene Masse M_ϑ muß bei Elektrolyse mit konstanter Stromstärke natürlich der Zeit proportional sein

$$M_\vartheta = \int_0^x s \cdot dx = k\vartheta. \quad (19)$$

Differentiation von (18) nach η gibt wegen.

$$\frac{x}{2\sqrt{\vartheta}} = \eta \qquad dx = 2\sqrt{\vartheta} \cdot d\eta \quad (20)$$

$$m_\vartheta = 4\vartheta \int \eta\,\Phi(\eta)\, d\eta + 2\vartheta \int \Phi_1(\eta)\, d\eta - 4\vartheta \int \eta\, d\eta. \quad (21)$$

Nur das erste Integral müssen wir zur Integration nach Teilen in

$$4\vartheta\left[\frac{1}{2}\eta^2\Phi(\eta)-\frac{1}{2}\int\eta^2\Phi_1(\eta)\,d\eta\right] \qquad (22)$$

umformen. Zur Berechnung des negativen Ausdrucks, den wir mit B bezeichnen wollen, entwickeln wir $\Phi_1(\eta)$ in Reihe

$$\Phi_1(\eta)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(1-\frac{\eta^2}{1!}+\frac{\eta^4}{2!}-\frac{\eta^6}{3!}+\cdots\right) \qquad (23)$$

und erhalten

$$B=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int\eta^2\,d\eta-\frac{1}{1!}\int\eta^4\,d\eta+\frac{1}{2!}\int\eta^6\,d\eta-\cdots$$
$$=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{\eta^{2n+1}}{(2n+1)\,[(n-1)!]}. \qquad (24)$$

Hiermit wird der endgültige Wert von (18)

$$m_\vartheta=2\vartheta\,[\eta^2\Phi(\eta)-2B+\Phi(\eta)-\eta^2], \qquad (25)$$

B ist einzig eine Funktion von η (Tabelle II).

Tabelle II.

η	B
0	0
0,1	0,000190
0,2	0,00147
0,3	0,00481
0,4	0,0109
0,5	0,0203
0,6	0,0357
0,8	0,0665
1,0	0,1069
1,5	0,1970
2,0	0,2385
∞	0,2500

Den Grenzwert von B für $\eta=\infty$ bestimmt man wie folgt,

$$B_\infty=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\eta^2\cdot e^{-\eta^2}\cdot d\eta=$$
$$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_0^\infty z^{\frac{1}{2}}\cdot e^{-z}\cdot dz \qquad (26)$$
$$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{2}!\right),$$

wenn man $\eta^2=z$ substituiert und beachtet, daß nach der Theorie der Γ-Funktionen

$$\int_0^\infty t^\omega\cdot e^{-t}\cdot dt=\omega! \qquad (27)$$

ist. Da $\frac{1}{2}!=\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ ist, wird

$$B_\infty=\frac{1}{4}.$$

Die Verifizierung von (19) ist nun leicht. Für jeden endlichen Wert von ϑ wird für $x=\infty$ auch $\eta=\infty$ und somit $\Phi(\eta)=1$. Damit wird aber nach (25) und (28)

$$M_\vartheta=2\vartheta\left(1-\frac{1}{2}\right)=\vartheta, \qquad (29)$$

womit sich die Konstante in (19) zu 1 bestimmt.

Verifizierung durch das hydraulische Modell.

Die Theorie eines hydraulischen Diffusionsmodells wurde in dieser Zeitschrift[3]) dargestellt. Fig. 2 zeigt ein wesentlich verbessertes Modell mit 36 Steigröhren von 10 mm äußerem Durchmesser und 8,85 mm lichter Weite. Zwischen den

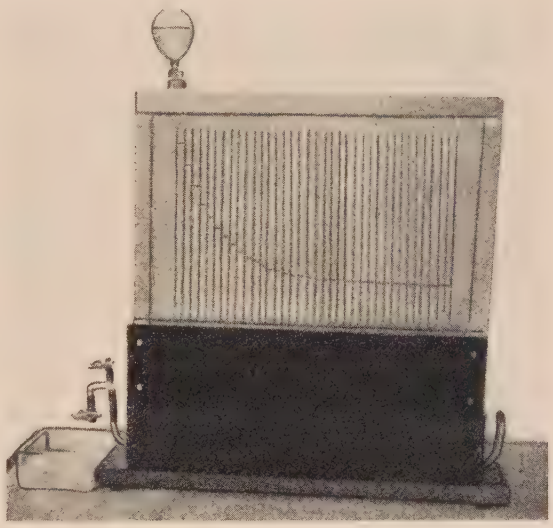


Fig. 2. Hydraulisches Diffusionsmodell mit 36 Steigröhren (phot. Verfasser).

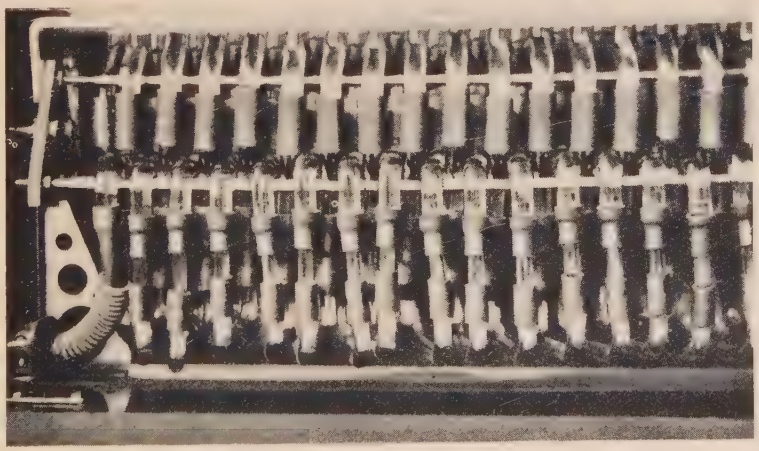


Fig. 3. Das Kapillarsystem des hydraulischen Diffusionsmodells (phot. Verfasser).

[3]) Alfred Dobrowsky, Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen I., Kolloid-Z. **104**, 88 (1943); siehe auch II. und III., Kolloid-Z. **105**, 56, 149 (1943).

Röhren sind jedesmal zwei 50 mm lange Kapillaren von 0,605 mm lichter Weite geschaltet (Fig. 3). Die Röhrenreihe liegt zwischen zwei Zellonscheiben mit Einteilung. Das Entstehen immer neuer diffundierender Substanz an der Elektrodenoberfläche findet modellmäßig seine Analogie im gleichförmigen Wasserzulauf in die Öffnung der ersten Röhre. Auf der Zellonscheibe sind die Kurven nach Fig. 1 gezeichnet (x-Einheit = 10 mm, s-Einheit = 10 mm). Der Zulauf wird durch Probieren so eingestellt, daß die Niveaukurve im Röhrensystem sich mit einer der gezeichneten Kurven deckt. Ist dies für eine Kurve erreicht, so gelangen auch alle anderen Kurven früher oder später zur Deckung. Läuft das Wasser schneller zu, so erhielte man steilere Kurven, die aus den gezeichneten durch Vergrößerung des Ordinatenmaßstabes entstünden.

Versuche: Die Kurve

$\vartheta = 16$ wurde erreicht nach $t = 39$ Sek. $\vartheta/t = 0{,}41$
$\vartheta = 64$ wurde erreicht nach $t = 152$ Sek. $\vartheta/t = 0{,}42$
$\vartheta = 256$ wurde erreicht nach $t = 580$ Sek. $\vartheta/t = 0{,}44$

Die Kurven können nur so lange verfolgt werden, als die Erhebung des Niveaus am rechten Ende des Rohrsystems noch unmerklich ist.

Die Form der Kurven stimmte mit den vorgezeichneten aufs genaueste überein. Die Konstanz von ϑ/t beweist die Richtigkeit der theoretischen Ableitungen.

Das Konzentrationsfeld nach Abschalten des Stromes.

Das Konzentrationsgefälle sucht sich nach Aufhören des Stromes auszugleichen. Die Berechnung dieses Vorganges geschieht durch die der theoretischen Physik entnommene Methode der Quellenintegrale. Nach einer Rekapitulation der an sich bekannten Methode möchte ich eine geometrische Interpretation geben und aus dieser eine allgemein brauchbare Methode ableiten, Diffusionsaufgaben durch Konstruktion zu lösen.

Ist zur Zeit $t = 0$ eine gewisse Substanzmenge in einem sehr schmalen Streifen bei $x = 0$ enthalten, so wird sie sich durch Diffusion immer mehr auszubreiten suchen. Die Konzentration in irgend einem Punkt zur Zeit t wird dann bei einseitigem Abströmen bekanntlich (Fig. 4)

$$s = \frac{Q}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4t}} \qquad (30)$$

sein. Q ist hierbei die gesamte im System enthaltene Stoffmenge und die Quelle des ganzen Diffusionsvorganges. Nach dieser Vorbereitung ist es leicht, folgende Frage zu beantworten: Wie groß ist (Fig. 5) die Konzentration in $x = \beta$ zur Zeit t, die durch das Zuströmen von diffundierender Masse aus dem Gebiet zwischen x_1 und x_2 entsteht?

Wir denken uns den Bereich in eine Anzahl von Streifen zerlegt, von denen jeder eine Quelle bildet, durch deren Abfließen ein kleiner Beitrag für die Konzentration in β geleistet wird. Die Strömungen aus den einzelnen Quellenstreifen superponieren sich dann zur Konzentration.

Wie stets vorausgesetzt, soll die Konzentration nur eine Funktion des Abstandes x sein. Die unend-

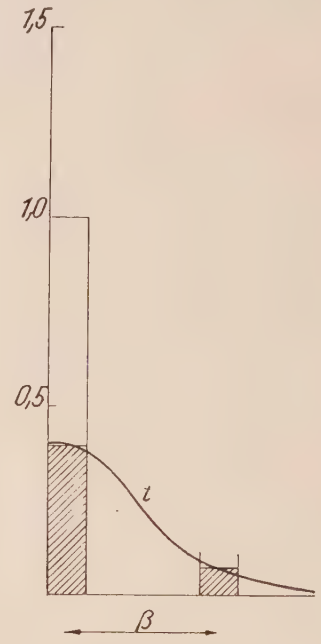


Fig. 4. Einseitige Diffusionsströmung. In der Entfernung β ist die Konzentration zur Zeit t auf $s_{\beta,t}$ gesunken.

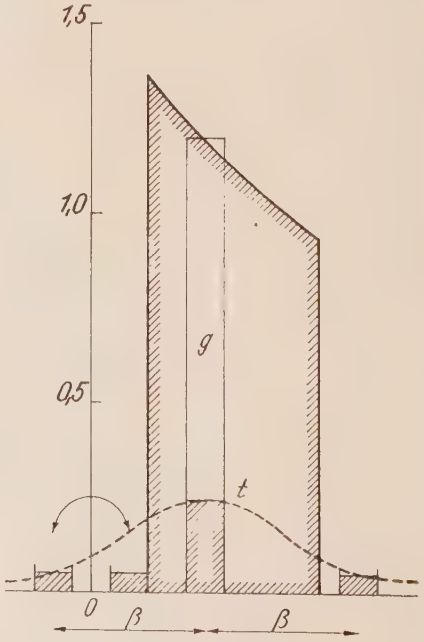


Fig. 5. Die schraffierte Fläche wird in Streifen zerlegt. Doppelseitiges Abströmen gibt beiderseits in der Entfernung β nur halbe Konzentrationen, die infolge des 1,2mal höheren Streifens g 0,6mal größer sind als in Fig. 4. Der links gerichtete Diffusionsstrom wird reflektiert.

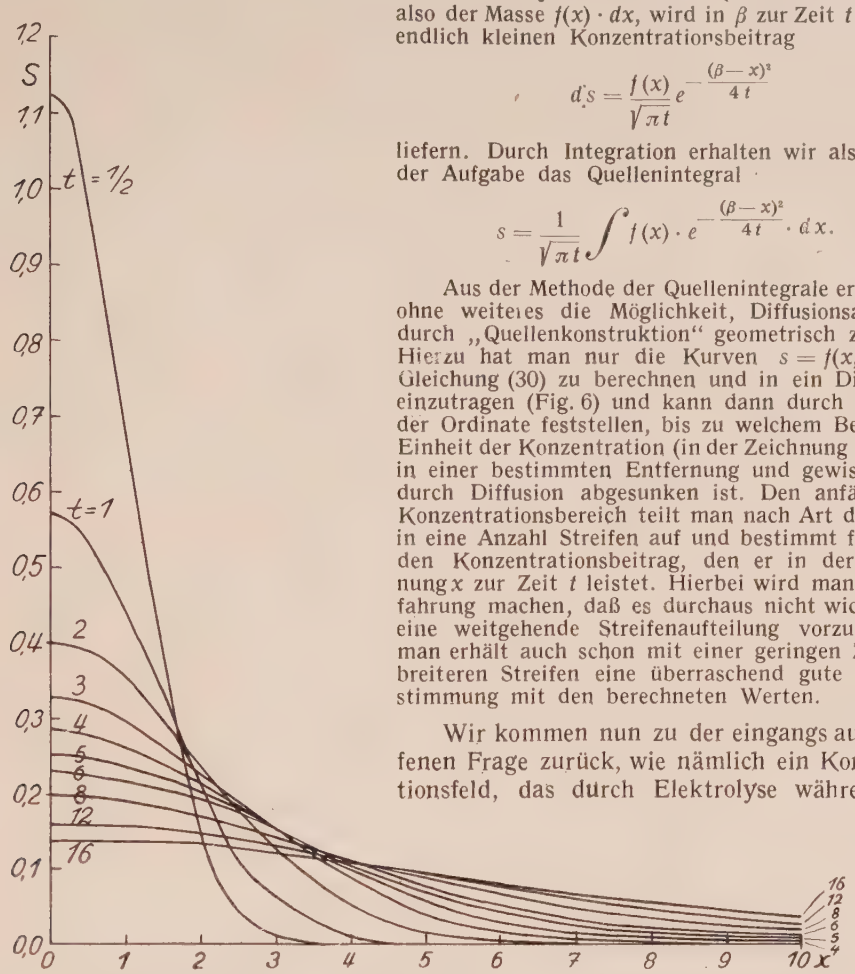


Fig. 6. Diffusion einer in $x = 0$ aufgebrachten Masse. Die Fläche unter den einzelnen Kurven ist konstant und beträgt 10 cm². Die Fig. 6 gibt bei Aufteilung in 1 cm breite Streifen die Diffusion eines 10 cm hohen Massestreifens wieder, bei halber Streifenbreite die eines 20 cm hohen wieder.

lich schmale Quelle dx mit der Konzentration $s = f(x)$, also der Masse $f(x) \cdot dx$, wird in β zur Zeit t den unendlich kleinen Konzentrationsbeitrag

$$ds = \frac{f(x)}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{(\beta - x)^2}{4t}}$$

liefern. Durch Integration erhalten wir als Lösung der Aufgabe das Quellenintegral

$$s = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \int f(x) \cdot e^{-\frac{(\beta - x)^2}{4t}} \cdot dx. \qquad (31)$$

Aus der Methode der Quellenintegrale ergibt sich ohne weiteres die Möglichkeit, Diffusionsaufgaben durch „Quellenkonstruktion" geometrisch zu lösen. Hierzu hat man nur die Kurven $s = f(x, t)$ nach Gleichung (30) zu berechnen und in ein Diagramm einzutragen (Fig. 6) und kann dann durch Messung der Ordinate feststellen, bis zu welchem Betrag die Einheit der Konzentration (in der Zeichnung 100 mm) in einer bestimmten Entfernung und gewissen Zeit durch Diffusion abgesunken ist. Den anfänglichen Konzentrationsbereich teilt man nach Art der Fig. 5 in eine Anzahl Streifen auf und bestimmt für jeden den Konzentrationsbeitrag, den er in der Entfernung x zur Zeit t leistet. Hierbei wird man die Erfahrung machen, daß es durchaus nicht wichtig ist, eine weitgehende Streifenaufteilung vorzunehmen; man erhält auch schon mit einer geringen Zahl von breiteren Streifen eine überraschend gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Wir kommen nun zu der eingangs aufgeworfenen Frage zurück, wie nämlich ein Konzentrationsfeld, das durch Elektrolyse während der Zeit ϑ entstanden ist, sich verhält, wenn es nach dem Abschalten des Stromes ($\Theta = 0$) sich selbst überlassen bleibt. Θ ist also die Zeit nach Beendigung der Elektrolyse.

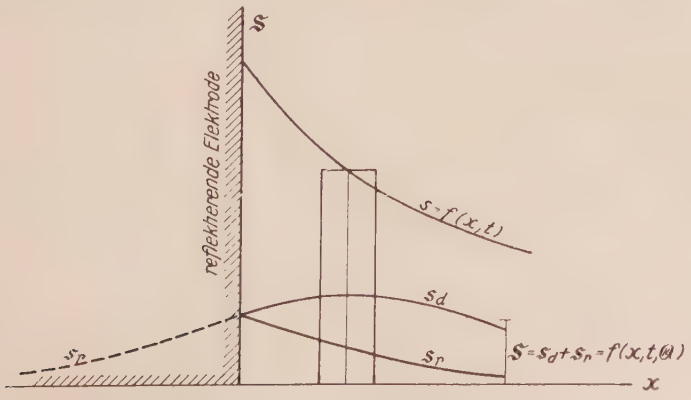


Fig. 7. Reflexion des Diffusionsstroms an der Elektrode.

Es soll gleich der allgemeinste Fall berechnet werden. Welchen Konzentrationsbeitrag liefert die zwischen den Entfernungen x_1 und x_2 zur Zeit $\Theta = 0$ befindliche Masse im Ort β zur Zeit Θ?

Hierbei muß sogleich auf eine komplizierende Eigentümlichkeit des Problems hingewiesen werden. Die Masse m (Fig. 7) strömt nämlich nach beiden Seiten ab und wird an der Elektrodenoberfläche reflektiert. Man hat also zwischen dem direkten Diffusionsstrom (s_d) und dem reflektierten (s_r) zu unterscheiden, die, sich überlagernd, zusammen die Konzentration bestimmen:

$$s = s_d + s_r.$$

Nach (15) und (31) machen wir zur Berechnung des direkten Diffusionsstromes den Ansatz

$$s_d = \frac{1}{2\sqrt{\pi\Theta}}\int x\,\Phi(\eta)\cdot e^{-\frac{(\beta-x)^2}{4\Theta}}\,dx + \frac{\sqrt{\vartheta}}{2\sqrt{\pi\Theta}}\int \Phi_1(\eta)\cdot e^{-\frac{(\beta-x)^2}{4\Theta}}\,dx - \frac{1}{2\sqrt{\pi\Theta}}\int x\cdot e^{-\frac{(\beta-x)^2}{4\Theta}}\,dx = \tag{33}$$
$$= s_{1d} + s_{2d} + s_{3d}.$$

Zweckmäßig wenden wir uns zuerst der Berechnung des Integrals s_{3d} zu, das wir auf die Form

$$s_{3d} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\Theta}}\,e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}}\int x\cdot e^{-\frac{x^2}{4\Theta}+\frac{\beta x}{2\Theta}}\,dx \tag{34}$$

bringen.

Der Exponentialausdruck unter dem Integral läßt sich durch die Hermiteschen Polynome ersetzen, denn es ist

$$e^{-\omega^2+2\omega p} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(p)}{n!}\,\omega^n. \tag{35}$$

Nach den Substitutionen

$$\omega = \frac{x}{2\sqrt{\Theta}} \qquad x = 2\sqrt{\Theta}\cdot\omega$$
$$p = \frac{\beta}{2\sqrt{\Theta}} \qquad dx = 2\sqrt{\Theta}\cdot d\omega$$

wird

$$s_{3d} = 2\sqrt{\frac{\Theta}{\pi}}\,e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}}\int_{\omega_1}^{\omega_2}\omega\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(p)}{n!}\,\omega^n\cdot d\omega =$$
$$= 2\sqrt{\frac{\Theta}{\pi}}\,e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n\left(\frac{\beta}{2\sqrt{\Theta}}\right)}{n!\,(n+2)}\,(\omega_2^{n+2}-\omega_1^{n+2}). \tag{36}$$

Unter den Hermiteschen Polynomen versteht man die durch Differenzierung von e^{-x^2} entstandenen Koeffizienten

$$e^{-x^2}H_n(x) = (-1)^n\frac{d^n(e^{-x^2})}{dx^n}.$$

Für kleines p konvergiert die Reihe gut, für größeres p müssen jedoch mehrere Glieder berechnet werden. Die ersten zehn Polynome lauten:

Tabelle III.

n	$H_n(p)$					
0	1					
1	2 p					
2	$4p^2$	-2				
3	$8p^3$	$-12p$				
4	$16p^4$	$-48p^2$	$+12$			
5	$32p^5$	$-160p^3$	$+120p$			
6	$64p^6$	$-480p^4$	$+720p^2$	-120		
7	$128p^7$	$-1\,344p^5$	$+3\,360p^3$	$-1\,680p$		
8	$256p^8$	$-3\,584p^6$	$+13\,440p^4$	$-13\,440p^2$	$+1\,680$	
9	$512p^9$	$-9\,216p^7$	$+48\,384p^3$	$-80\,640p^3$	$+28\,640p$	
10	$1024p^{10}$	$-21\,040p^8$	$+161\,280p^6$	$-403\,200p^4$	$+299\,200p^2$	$-28\,640$

Für den reflektierten Strom haben wir an Stelle von $\beta-x$ den Wert $\beta+x$ einzusetzen und erhalten dann

$$s_{3r} = 2\sqrt{\frac{\Theta}{\pi}}\,e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n\left(-\frac{\beta}{2\sqrt{\Theta}}\right)}{n!\,(n+2)}\,(\omega_2^{n+2}-\omega_1^{n+2}). \tag{38}$$

Bei der Addition des direkten und reflektierten Diffusionsstromes ist zu beachten, daß

bei geradem n $H_n(p) = H_n(-p)$; bei ungeradem n $H_n(p) = -H_n(-p)$

ist, so daß endlich das Teilintegral

$$s_3 = 4\sqrt{\frac{\Theta}{\pi}}\,e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_{2n}(p)}{(2n)!\,(2n+2)}\,(\omega_2^{n+2}-\omega_1^{n+2}) \tag{39}$$

wird.

In ähnlicher Weise erhält man

$$s_{2d} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\vartheta}{\Theta}}\,e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}}\int e^{-x^2h^2+\frac{x\beta}{2\Theta}}\,dx \tag{40}$$

wenn man

$$\frac{1}{4\vartheta}+\frac{1}{4\Theta} = h^2$$

setzt. Mit

$$\psi = xh$$

und

$$q = \frac{\beta}{2}\sqrt{\frac{\vartheta}{t(\Theta+\vartheta)}}$$

wird nach Einführung von Hermiteschen Polynomen und einigen Zwischenrechnungen

$$s_{2d} = \frac{2\vartheta}{\pi\sqrt{\Theta+\vartheta}}\, e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(q)}{n!\,(n+1)} (\psi_2{}^{n+1} - \psi_1{}^{n+1}) \tag{41}$$

und

$$s_2 + s_{2d} = s_{2r} = \frac{4\vartheta}{\pi\sqrt{\Theta+\vartheta}}\, e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_{2n}(q)}{(2n)!\,(2n+1)} (\psi_2{}^{2n+1} - \psi_1{}^{2n+1}). \tag{42}$$

Schließlich berechnet man s_1 aus dem Doppelintegral

$$s_{1d} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\Theta}} \int\!\!\int \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\eta^2} \cdot e^{-\frac{(\beta-x)^2}{4\Theta}}\, d\eta\, dx$$

nach Übergang der Differentiale nach $d\psi$ zu

$$s_{1d} = \frac{4\Theta\vartheta}{\pi(\Theta+\vartheta)^{3/2}}\, e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(q)}{n!\,(n+2)\,(n+3)} (\psi_2{}^{n+3} - \psi_1{}^{n+3}) \tag{43}$$

und

$$s_1 = s_{1d} + s_{1r} = \frac{8\Theta\vartheta}{\pi(\Theta+\vartheta)^{3/2}}\, e^{-\frac{\beta^2}{4\Theta}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_{2n}(q)}{(2n)!\,(2n+2)\,(2n+3)} (\psi_2{}^{2n+3} - \psi_1{}^{2n+3}). \tag{44}$$

Graphisch kann man das Problem lösen, indem man das durch (15) berechnete oder nach Fig. 1 gezeichnete Konzentrationsfeld in Streifen aufteilt und deren Diffusion nach Fig. 6 einzeln bestimmt.

Über zeitliche Quellenintegrale.

Ich möchte nun zeigen, daß die Methode der Quellenintegrale nicht wie bisher auf örtliche Quellen beschränkt zu sein braucht, sondern daß man die Methode auch auf zeitliche Quellen ausdehnen kann. Mit welchem Vorteil dies unter Umständen geschehen kann, will ich an der Ableitung der Hauptgleichung (15) dartun.

Im räumlichen s, x, t-Diagramm der Fig. 8 ist ersichtlich, wie die Massen, die bei $x = 0$ pro Zeiteinheit entstehen, durch Diffusion allmählich zerfließen. Daß die Entstehung diffundierender Masse zeitlich gleichförmig verläuft, kommt in der Zeichnung in der Volumgleichheit aller Raumelemente (oder der Flächengleichheit aller Querschnitte in der s, x-Ebene) zum Ausdruck. Man sieht, daß die zur Zeit $t = 2$ abgeschiedene Masse in $x = \xi$ einen geringeren Konzentrationsbeitrag liefert als die in $t = 4$ entstandene, während die Masse von $t = 9$ schon zu weit abgeströmt ist, als daß sie in $x = \xi$ noch besonders merklich wäre. Bei einer zeitlichen Fortsetzung der Darstellung würden sich neue, immer niedrigere Elementarkörper anschließen, deren Höhen in $x = \xi$ zwar kleiner, aber keineswegs Null würden.

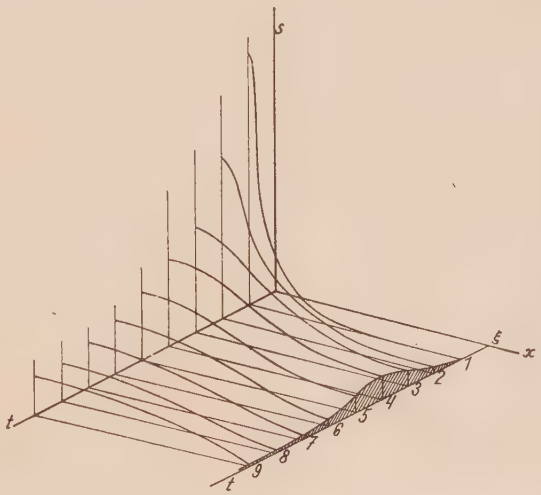


Fig. 8. Zur Methode der zeitlichen Quellenintegrale. s, x, t-Diagramm schematisch.

Die Konzentration in $x = \xi$ setzt sich nun zusammen, und das ist das wesentliche, aus den Beträgen, die die einzelnen zeitlich aufeinanderfolgenden Quellen dorthin entsenden. Die Konzentration ist also gleich der Summe aller Ordinaten, die auf der Linie $x = \xi$ errichtet werden können und damit gleich der schraffierten Fläche.

Diese Fläche ist aber

$$s_{x,t} = \int \frac{1}{\sqrt{\pi t}}\, e^{-\frac{x^2}{4t}}\, dt + k \tag{45}$$

und wenn wir in Reihe entwickeln

$$s_{x,t} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int \left(\frac{1}{\sqrt{t}} - \frac{1}{1!}\frac{x^2}{4t^{3/2}} + \frac{1}{2!}\frac{x^4}{4^2 t^{5/2}} - \dots\right) dt + k = \left\{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{4^n n! \left(n-\frac{1}{2}\right)\sqrt{\pi}} \frac{x^{2n}}{t^{n-\frac{1}{2}}}\right\} - x = \tag{46}$$

$$= \left\{\sum_{n=0}^{\infty} \zeta(n) \frac{x^{2n}}{t^{n-\frac{1}{2}}}\right\} - x.$$

Diese Gleichung ist trotz ihrer anderen Form mit (15) identisch.

Die ersten zehn Koeffizienten der Reihe sind:

Tabelle IV.

n	$\zeta(n)$
0	1,128
1	$2{,}820 \cdot 10^{-1}$
2	$-1{,}173 \cdot 10^{-2}$
3	$5{,}88 \cdot 10^{-4}$
4	$-2{,}76 \cdot 10^{-5}$
5	$1{,}02 \cdot 10^{-6}$
6	$-3{,}47 \cdot 10^{-7}$
7	$1{,}05 \cdot 10^{-8}$
8	$-2{,}85 \cdot 10^{-10}$
9	$7{,}00 \cdot 10^{-13}$
10	$-1{,}49 \cdot 10^{-14}$

Die Konstante k bestimmt sich aus der Überlegung, daß für $x = \infty$ aus physikalischen Gründen $s = 0$ sein muß, während die Summe ∞ wird. Für $x = 0$ wird auch $k = 0$, denn es ist

$$\int \frac{dt}{\sqrt{\pi t}} = 2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \qquad (47)$$

in Übereinstimmung mit (17).

Man wird zugeben müssen, daß diese Ableitung einfacher ist als die von der allgemeinen Differentialgleichung der Diffusion (1) ausgehende; diese wird nicht umgangen, sondern ist schon implizite in (45) enthalten.

Zusammenfassung.

Es werden die Diffusionsverhältnisse untersucht, die sich einstellen, wenn an einer Stelle fortlaufend und gleichförmig eine diffundierende Substanz erzeugt wird, wie z. B. bei der Elektrolyse. Auch die Zementation des Eisens im CO-Strom und die Diffusion der von radioaktiven Präparaten eingestrahlten Zerfallsprodukte gehören hierher.

Konzentration und Massenverteilung werden berechnet, in Diagrammen veranschaulicht und an einem verbesserten hydraulischen Modell verifiziert.

Der Ausgleich des Konzentrationsfeldes nach Abschalten des Stromes wird mit der Methode der örtlichen Quellenintegrale untersucht. Es wird gezeigt, daß auch eine Methode der zeitlichen Quellenintegrale für Diffusionsberechnungen mancherlei Vorteile bietet, so z. B. wird die Hauptgleichung der Elektrolysediffusion nochmals auf diesem Weg in einfacher Weise abgeleitet.

Aus dem Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau (Leiter: Prof. Dr. K. Lauer).

Zur Kenntnis der Zellulosefasern.

8. Mitteilung: Über die Naßeigenschaften der Zellulosefasern.

Von K. Lauer (Breslau). (Eingegangen am 18. Oktober 1944)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung nimmt P. H. Hermans[1]) zu Vorstellungen, die ich auf Grund experimenteller Unterlagen entwickelt habe[2]), Stellung. Da Hermans seine Theorie zur Diskussion stellt, besteht Veranlassung, darauf hinzuweisen, daß grundsätzliche Differenzen zwischen den beiden Auffassungen nicht vorhanden zu sein scheinen, wenn die Standpunkte klar präzisiert werden. Dies möge hiermit versucht werden.

Unsere seinerzeitigen Messungen der Festigkeit und Bruchdehnung natürlicher und künstlicher Zellulosefasern in organischen Flüssigkeiten haben sich bei einer Nachprüfung als reproduzierbar erwiesen. Die Angaben über die Versuchsdurchführung fehlen in unserer Arbeit, da wir angenommen hatten, daß Mißverständnisse ausgeschlossen sind. Da solche trotzdem vorzuliegen scheinen[3]), möchten wir betonen, daß vor den Messungen in organischen Flüssigkeiten selbstverständlich durch sorgfältiges Trocknen bei 105° das gebundene Wasser restlos entfernt wurde. Da die Aufnahme organischer Dämpfe und Flüssigkeiten wesentlich langsamer erfolgt als die von Wasser, wurden die wasserfreien Fasern 30 Minuten in die Flüssigkeiten eingelegt und erst dann feucht gerissen. Bei verschiedenen Flüssigkeiten (Azeton, Alkohole) wurde auch durch Auskochen das Wasser verdrängt, die Versuchsergebnisse waren die gleichen wie bei Verwendung trockener Fasern. Durch Auskochen mit Benzol usw. gelangt man nur sehr schwer zu vollkommen wasserfreien Fasern.

Für eine Erklärung unserer Versuchsergebnisse steht außer der entwickelten Theorie noch eine weitere Erklärungsmöglichkeit zur Verfügung. Wir hatten seinerzeit gezeigt, daß wasserfreie Baumwolle eine niedrigere Festigkeit aufweist als eine Baumwolle mit 4—5 Proz. H_2O entsprechend einer „lufttrocknen" Faser bei 60—65 Proz. rel. Dampfdruck. Wir hatten auf diese Beobachtung auch hingewiesen[4]). Da je-

[1]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **108**, 177 (1944).
[2]) Kolloid-Z. **107**, 93 (1944).
[3]) Entnahme aus brieflichen Anfragen.
[4]) K. Lauer, J. makrom. Chem. **1**, 97 (1943).

doch der Effekt in rein organischen Flüssigkeiten, wie Benzol, geringer ist als in Eisessig und Pyridin, haben wir unter Berücksichtigung des Hinweises von Hermans[5]) auf die anisotrope Natur des Glukoserestes geglaubt, die entwickelten Anschauungen zur Diskussion stellen zu dürfen, zumal Hermans selbst auf die Zusammenhänge zwischen seinem Molekülmodell und der Wasserlöslichkeit hinwies. Da Hermans nunmehr von seinem Modell als „von einer von uns der Anschaulichkeit halber verwendeten Ausdrucksweise" spricht, entfällt natürlich eine wesentliche Grundlage für unsere Überlegungen.

Trotzdem halten wir unsere theoretischen Entwicklungen als Diskussionsgrundlage aufrecht, ohne, wie übrigens auch niemals vorher, Anspruch auf das Aussprechen bewiesener Tatsachen zu erheben. Wir haben die Sorptionswärme organischer Flüssigkeiten an Zellulosefasern gemessen[6]) und hierbei die folgenden, nur größenordnungsmäßig zu wertenden Beträge gefunden.

	Baumwolle cal.	Zellwolle cal.
Toluol	38,6	33,8
CH_3COOH	584	505
Pyridin	198	146

Aus ihnen glauben wir entnehmen zu dürfen, daß eine tatsächliche Bindung an Zellulose auch bei Benzol usw. erfolgt, und daß diese Bindung schon unter Berücksichtigung der Absolutwerte der Sorptionswärmen nicht an den Hydroxylgruppen der Zellulosen erfolgt.

[5]) Hermans, Kolloid-Z. **102**, 169 (1943).

[6]) Die Messungen mußten aus äußeren Gründen abgebrochen werden. Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle, dafür, daß er die Durchführung der Messungen mit seiner Spezial-Apparatur ermöglichte.

Durch unsere Vorstellungen findet die Theorie von Hermans, worauf wir in unserer Arbeit mehrfach hingewiesen haben, eine Erweiterung und Bestätigung. Wenn wir an verschiedenen Stellen wörtlich schreiben:

„Die amorphen Bereiche sind nun nicht Bündel nebeneinander liegender Einzelmoleküle, sondern bilden eine durch Brückenbildung an Hydroxylgruppen vernetzte Struktur (S. 97); das würde unter Berücksichtigung der von Hermans entwickelten Vorstellungen über die Netzstruktur amorpher Bereiche ... (S. 98)" usw., so scheint uns genügend klar zum Ausdruck gebracht, daß wir uns auf den Boden der Hermansschen Theorie stellen.

Wir haben darüber hinaus darauf hingewiesen, daß: „... die amorphen Faserbereiche der nativen Fasern (zum Unterschied von den künstlichen Fasern) eine gewachsene, quasikristalline Struktur aufweisen", wogegen bei synthetischen Fasern „die Netzstruktur ungeordnet ist".

Auf Grund unserer bisherigen Kenntnis über besondere Eigenschaften der nativen Zellulosefasern glauben wir, die Vorstellung von der anisotropen Gestalt des Zellulosemoleküls und damit der Zellulosekristallite unter der Voraussetzung beibehalten zu können, daß die von Hermans seinerzeit entwickelten Modelle etwa den Tatsachen entsprechen. Davon unberührt schließen wir uns den Vorschlägen von Hermans über den Reißvorgang und die Ursache der unterschiedlichen rel. Naßfestigkeiten an, da sie vorläufig die größere Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nehmen dürften. Es wird weiterer eingehender Untersuchungen bedürfen, um die tatsächliche Struktur des übermolekularen Faserbaus der verschiedenen Fasertypen beweisen zu können. Bis dahin müssen naturgemäß mehr oder weniger theoretische Vorstellungen als Hilfshypothesen aufgestellt, diskutiert und wieder verworfen werden.

Untersuchung über die Aluminium-Deckschicht. IV.

Einige Versuche über die Adsorption von Cl'-Ionen an der Aluminiumdeckschicht und deren Wirkung.

Von Fritz Pavelka (Bologna, Italien).

(Eingegangen am 25. Oktober 1944)

Die Eigenschaften der elektrisch formierten Aluminiumsperrschicht hängen im wesentlichen von der Art und der Menge der im Elektrolyten vorhandenen Ionen ab[1]). Dies gilt natürlich auch von zufällig vorhandenen Verunreinigungen. Unter diesen sind es besonders die anorganischen Anionen, welche durch ihre Anwesenheit in gewissen Fällen Meßergebnisse in einem Maße fälschen können, daß die Beziehung der Resultate zur Wirklichkeit in einer Weise verzerrt wird, daß diese nachgerade unbrauchbar werden. Ganz besonders gilt dies für das Chlorion, dessen

[1]) F. Pavelka, Kolloid-Z. **84**, 303 (1938); **106**, 206; **107**, 139 (1944).

Anwesenheit auch in Mikromengen eine ganze Reihe von Messungen, wie z. B. der elektrischen Eigenschaften, unmöglich macht.

Im folgenden wollen wir an der Hand von einigen Meßreihen die Verhältnisse bei der Aufnahme von Chlorionen aus den zur Oxydation benützten Bädern, die kleinste Konzentrationen von Chlorionen enthalten, ihre Wirkung auf den Oxydationsvorgang und ihre Entfernung aus der Deckschicht darstellen.

Als Anodenmaterial diente Aluminiumfolie von 0,2 mm Dicke und 99,83 Proz. Reinheit (0,09 Proz. Fe, 0,08 Proz. Si, 0,002 Proz. Cu). Als Elektrolyt diente die in (1b) beschriebene Lösung. Sie war 2 n in bezug auf Borsäure und enthielt $\frac{8}{5000}$ Äquivalente Ammoniak im Liter. Dieser Elektrolyt enthielt weniger als 10 μg Chlorionen im Liter. Zur Herstellung der Elektrolytlösung wurden verwendet:

a) Destilliertes Wasser, das mittels eines besonderen Elektrodiffusionsverfahrens[2]) gereinigt worden war (im nachfolgenden wird dieses als S-Wasser bezeichnet).

b) Reinste Borsäure, einmal aus destilliertem Wasser und einmal aus S-Wasser umkristallisiert.

c) Ammoniaklösung, hergestellt durch Erhitzen von Ammoniaklösung, zur Analyse Merck, und Einleiten des Gases in S-Wasser.

Nachweis und Schätzung der Chlorionen.

In der hier beschriebenen Ausführungsform gestattet die klassische Silbernitratreaktion Chlormengen bis zu 10 μg herunter nachzuweisen und ihre Menge zu schätzen. Der Fehler der Schätzung ist für die kleinsten Mengen (bis 100 μg) etwas größer (30—40 Proz.) und nimmt darüber hinaus auf etwa 20 Proz. ab. Bei dauernder Übung und besonders bei vollkommener Verläßlichkeit der Vergleichslösungen kann aber dieser Wert beträchtlich, unserer Erfahrung nach auf die Hälfte, herabgesetzt werden.

Durchführung der Bestimmung: Es werden benötigt

a) zweifach oder mehrfach destilliertes Wasser, das vollkommen optisch leer sein muß (wir verwendeten S-Wasser);

b) chlorfreie Salpetersäure, gewonnen durch Destillation von Salpetersäure zur Analyse über Silbernitrat in einer Hartglasapparatur;

c) Reagens: 80 ml des unter a) genannten Wassers oder S-Wasser, 20 ml chlorfreie Salpetersäure, $d = 1{,}3$ bis 1,4, 5 g reinstes kristallisiertes Silbernitrat. Die Bestandteile werden in der angegebenen Reihenfolge in einer braunen Flasche gelöst und zwei Tage im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf zieht man $^3/_4$ der Flüssigkeit in eine andere braune Flasche (am besten Tropfflasche mit Schutzkappe) ab und bewahrt das Reagens in einem von chemischen Dämpfen freien Raum im Dunkeln auf.

d) Vergleichslösungen zur Schätzung der Chlorionenkonzentration. Als Stammlösung verwendet man eine Natriumchloridlösung, die 0,1649 g, entsprechend 0,1 g Cl im Liter enthält. Durch Verdünnen mit Pipette und Meßkolben werden Vergleichslösungen nach Bedarf hergestellt. Wir gehen immer von der Reihe 1000, 800, 600, 400, 200, 100, 80, 60, 40, 20 μg im Liter aus und ergänzen diese durch dazwischenliegende Werte, wo dies nötig erscheint.

e) Zur Ausführung der Reaktion verwendet man Eprouvetten aus möglichst blasenfreiem Glas. Zur Herstellung der Vergleichslösungen verwendet man Pipetten und Meßkolben. Man nehme möglichst noch nicht verwendete Glasgeräte in Gebrauch. Vor der erstmaligen Anwendung werden alle Glasgeräte ausgiebigst ausgedämpft oder wiederholt mit mehrfach destilliertem Wasser ausgekocht; hierauf läßt man einige Stunden mit etwas verdünnter Salpetersäure unter oftmaligem Umschwenken stehen, spült mit mehrfach destilliertem Wasser nach und wiederholt das Ausdämpfen. Man verwende die so vorbereiteten Eprouvetten nur immer zu demselben Zweck, die Pipetten und Meßkolben zur Herstellung immer der gleichen Verdünnung. Die konzentrierteren Vergleichslösungen verwenden wir bei Aufbewahrung in reiner Atmosphäre durch einige Wochen, die Verdünnungen unter 500 μg/L. wurden jeweils für eine Meßreihe frisch hergestellt.

f) Eine Mikroskopbeleuchtungslampe oder eine beliebige Projektionslampe, deren paralleler Lichtstrahl vertikal nach oben gerichtet werden kann. Der Linsendurchmesser sollte zur bequemen Vergleichung von zwei Eprouvetten nicht unter 30 mm, besser 50 mm betragen.

Durchführung des Nachweises.

Man bringt 1 ml mehrfach destilliertes Wasser in eine Eprouvette und fügt 5 Tropfen Reagens hinzu. Man erhitzt rasch bis zur Bildung der ersten Siedeblasen und kühlt rasch durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur ab. In einem völlig verdunkelten Raum bringt man nun die außen sauber gewischte Eprouvette in den nach oben gerichteten Lichtstrahl der Projektionslampe vor einem mattschwarzen Hintergrund aus schwarzem Papier oder Samt. Diese Blindprobe muß vollkommene optische Leere des Eprouvetteninhaltes ergeben. Man fügt nun

[2]) Dieses wird in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

3 ml der zu prüfenden Lösung hinzu, wiederholt Erhitzung und Abkühlung und beobachtet wieder. Wird die Reaktion so ausgeführt, so ist man jedesmal der Reinheit der Eprouvette, des destillierten Wassers und des Reagenses sicher und kann jede auftretende Trübung dem Chlorionengehalt der zu prüfenden Lösung zuschreiben. Ist Chlorion vorhanden, so bildet sich ein wegen der Krümmung des Eprouvettenbodens stark konvergenter Tyndall-Kegel aus. Man vergleicht seine Intensität mit derjenigen einer auf gleiche Weise behandelten Vergleichslösung und grenzt die zu bestimmende Konzentration zwischen zwei benachbarten Vergleichslösungen ein.

Man kann nun prüfen, ob die beobachtete Trübung wirklich von Silberchlorid herrührt, indem man vorsichtig zwei Tropfen Ammoniak auf die Oberfläche der Lösung in der Eprouvette fallen läßt. Der in die Lösung hinein diffundierende Ammoniak bildet oben eine klare, optisch leere Schichte und führt bei schließlichem Umschwenken den Zustand der Blindprobe herbei. Bleibt dennoch eine leichte Resttrübung zurück, so wird sie wie Chlorion bestimmt und vom zuerst gefunden Wert abgezogen. (Der verwendete Ammoniak wird auf Chlorfreiheit geprüft, indem man 1 ml des mehrfach destillierten Wassers wie oben auf Chlorionen prüft, die Eprouvette bei negativem Befund dreimal mit demselben Wasser ausspült, hierauf ungefähr 3 ml Ammoniak einfüllt, das NH_3 durch längeres Erhitzen im Wasserbad austreibt, mit einigen Tropfen der chlorfreien Salpetersäure ansäuert und dann wie oben mit dem Reagens prüft.)

* * *

Im nachfolgenden sollen einige der Ergebnisse an Hand von Kurven dargestellt werden. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß jeweils 1 dm² der Aluminiumfolie in 1 Liter Elektrolyt anodisch oxydiert wurde. Dem Oxydationsbad wurde die betreffende Chlorionenmenge durch Zusatz der nötigen Mengen einer der erwähnten Testlösungen einverleibt.

Während der Oxydation nimmt die Chlorionenkonzentration im Oxydationsbad infolge Abscheidung von freiem Chlor an der Anode und Absorption in der gebildeten Sperrschicht ab. Für die Anfangskonzentration von 200 μg pro Liter Oxydationsbad ist dieser Vorgang in Fig. 1 dargestellt. In der üblicherweise zur Bildung der Sperrschicht benötigten Zeit geht der Chlorionengehalt des Oxydationsbades auf weniger als die Hälfte zurück. Der adsorptiv von der Sperrschicht gebundene Anteil ist nicht ohne weiteres bestimmbar. Durch „Extraktion" (darunter wollen wir einmaliges Eintauchen in siedendes, mehrfach destilliertes oder S-Wasser verstehen) wird nur ein kleiner Bruchteil entfernt. Man muß zu dem Zwecke vollständiger Entfernung entweder die Extraktion sehr oft wiederholen oder aber der Diffusion genügend Zeit lassen, wobei es zweckmäßig ist, immer wieder chlorionenfreies Wasser mit der Anode in Kontakt zu bringen. Viel schneller aber wird das Chlorion durch Elektrolyse in einer geeigneten Apparatur aus der Anodensperrschicht entfernt. Diese Elektrolyse wird in S-Wasser mit einer Spannung von nicht weniger als 2000 V zwischen den Elektroden durchgeführt. Diese hohe Spannung ist durch die überaus geringe Leitfähigkeit des S-Wassers beziehungsweise des mehrfach destillierten Wassers begründet. Nach ungefähr 40 bis 60 Minuten Elektrolysendauer bleibt die herauselektrolysierte Chlorionenmenge konstant. In Fig. 2 haben wir die Chlorionenmengen, die durch einmalige Extraktion beziehungsweise durch einstündige Elektrolyse aus der Sperrschicht entfernt werden, in Funktion des Chlorionengehaltes des Oxydationsbades dargestellt.

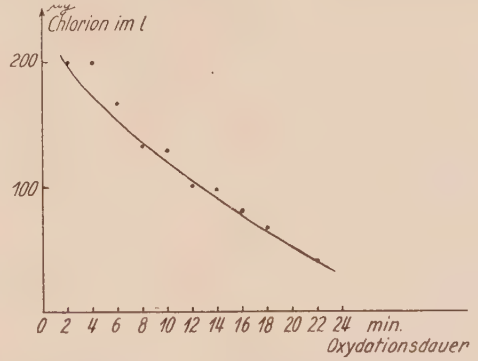


Fig. 1. Abnahme der Chlorionenkonzentration im Oxydationsbad in Funktion der Zeit. Anfangskonzentration: 200 μg Cl′/l. Glattes Aluminiumband, 1 dm². Badtemperatur: 80° C. Oxydationsspannung: 620 V an der Dynamomaschine, 5 Glühlampen zu 300 W in Serie.

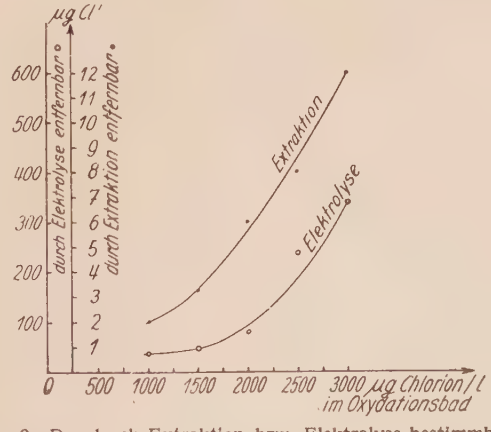


Fig. 2. Der durch Extraktion bzw. Elektrolyse bestimmbare Cl′-Gehalt einer Anode in Funkton des Cl′-Ionengehaltes des Oxydationsbades.

Für kleine Gehalte versagt jedoch diese direkte Methode, denn die von den Anoden aufgenommenen Chlorionen nähern sich bereits der Erfassungsgrenze der zum Nachweis dienenden Reaktion und sind untereinander um weniger als die Fehlerbreite unterschieden. Diese Mengen entfalten aber in bezug auf die Bildung der Sperrschicht eine sehr wohl definierte und differenzierte Wirkung. Führt man die Oxydation unter immer genau den gleichen Bedingungen aus, so ist der Ablauf des Vorganges der Formierung der Sperrschicht ein empfindlicher Indikator für die Chlorionenkonzentration des Oxydationsbades. Bei den beschriebenen Versuchen war der Stromspannungsverlauf des Oxydationsvorganges so geregelt, daß vom Anfang der Oxydation an der Strom auf 1,0 A konstant gehalten wurde, bis er die Spannung 620 V erreicht hatte. Von diesem Augenblick an wurde diese Spannung konstant gehalten, während der Strom infolge des Anwachsens des elektrischen Widerstandes der sich ausbildenden Sperrschicht abfiel. Um diesen Verlauf zu demonstrieren, geben wir in Fig. 3 Beispiele einiger der erhaltenen Oxydationskurven nach den Aufzeichnungen eines registrierenden Amperemeters wieder.

Die Kurve verläuft nun je nach dem Chlorionengehalt des Oxydationsbades verschieden. Um diesen Ablauf in leicht durchschaubarer Weise zu charakterisieren, wurden in Fig. 4 jene Zeiten, die zur Erreichung von 1 A, 100 mA, 40 mA, 20 mA nötig sind, als Funktion des Chlorionengehaltes des Oxydationsbades aufgetragen. Diese Kurven sind für Ablauf des Oxydationsvorganges typisch; die zur Erreichung der betreffenden Stromgrößen benötigten Zeiten steigen mit der Zunahme des Chlorionengehaltes des Oxydationsbades an und erreichen im beobachteten Bereich (0 bis 200 μg/L.) ungefähr das Doppelte des Anfangswertes.

Es scheint hierbei eine untere Grenze zu geben, unter welcher die Gegenwart von Chlorionen mit dieser Methode nicht mehr nachweisbar ist. Dies wird noch klarer ersichtlich, wenn man

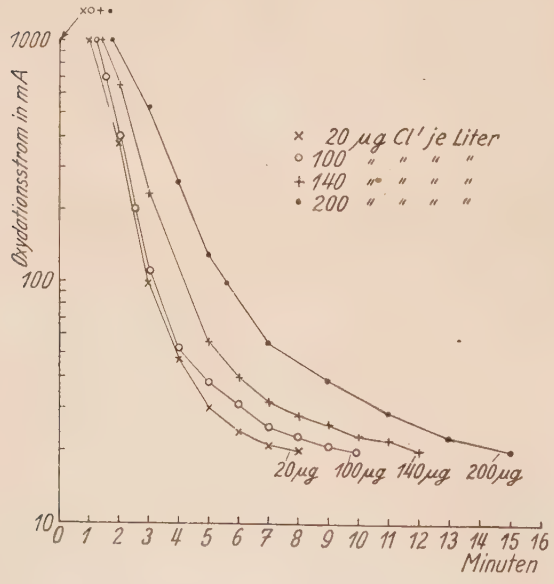


Fig. 3. Oxydationsstrom in Funktion der Zeit für verschiedene Anfangskonzentrationen von Cl-Ion. x-Achse gegenüber dem Original 10 mal verkleinert.

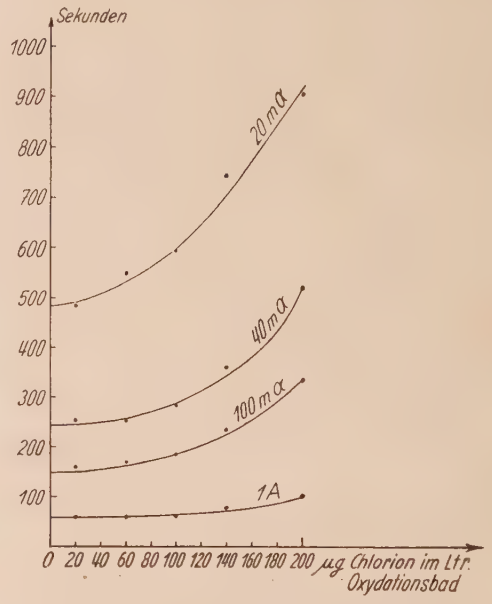


Fig. 4. Die zur Erreichung einer bestimmten Stromstärke benötigte Zeit in Funktion des Chlorionengehaltes des Oxydationsbades. Anode: 1 dm². Badtemperatur: 80° C. Anfangsstromstärke bei der Oxydation: 1,0 A.

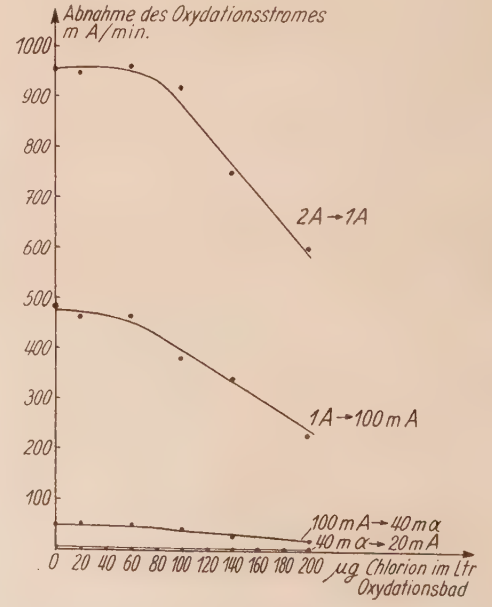


Fig. 5. Steilheit der Formierungsstromkurve in verschiedenen Abschnitten in Funktion des Chlorionengehaltes des Oxydationsbades. Versuchsbedingungen wie Fig. 4.

die Steilheit der erhaltenen Oxydationsstromkurven als Funktion des Chlorionengehaltes des Oxydationsbades aufträgt (Fig. 5). Als Steilheit nahmen wir der Einfachheit halber die Abnahme des Oxydationsstromes in mA/Minute in den angegebenen Bereichen an. Bei den kleinsten Werten ist die Steilheit konstant und beginnt in der Gegend 40 bis 60 μg/L. rapid linear abzusinken. Die beschriebenen Vorgänge sind von einer großen Regelmäßigkeit, jedoch nur im Bereich kleiner Chlorionenkonzentrationen. Bei Konzentrationen, die über einer gewissen Grenze liegen (ungefähr bei 500 μg/L.), treten Störungen auf, die mit zunehmendem Chlorionengehalt so weit anwachsen, daß Messungen der beschriebenen Art jedweden Sinn verlieren (Überwiegen der Korrosion über alle anderen Reaktionen).

Mit diesen hier vorgelegten Ergebnissen sollte in erster Linie dargetan werden, mit welcher Vorsicht Messungen, bei welchen die Aluminiumsperrschicht die Rolle eines Widerstandes spielt, durchgeführt beziehungsweise beurteilt werden müssen. Unter einigen anderen Faktoren ist, wie wir gezeigt haben, die Chlorionenkonzentration des Oxydationsbades von bestimmendem Einfluß auf den Bildungsvorgang und die Eigenschaften der Aluminiumsperrschicht, und dies in einer Weise, daß ihre Vernachlässigung die betreffenden Untersuchungen wertlos machen kann.

Außerdem glauben wir der Tatsache einen gewissen Wert beimessen zu dürfen, daß ein Ion in solchen Verdünnungen (die meisten der wiedergegebenen Kurven reproduzieren Tatsachen, die sich im Bereich der Verdünnungen von 1 zu 100000000 bis 1 : 5000000 abspielen) so klar zu verfolgende und tiefgreifende Wirkungen bei der Bildung eines Oberflächenfilms ausübt, und wie wir weiterhin sehen werden, dessen Struktur in tiefgreifendem Maße zu beeinflussen imstande ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine empfindliche Ausführungsform der Chlorionenreaktion mittels Silberion beschrieben.

2. An Hand von Kurven werden die Resultate einiger Versuchsreihen demonstriert, und zwar:

a) über die Abnahme der Chlorionenkonzentration im Oxydationsbad als Funktion der Zeit als Folge der Abscheidung beziehungsweise Adsorption an der Anode;

b) über die auf der Anode analytisch feststellbaren Chlorionenmengen als Funktion der Chlorionenkonzentration im Oxydationsbad;

c) über die charakteristischen Oxydationsstromkurven bei verschiedenen Chlorionengehalten des Oxydationsbades. Dieses Verhalten bei der elektrischen Oxydation wird besonders anschaulich gemacht durch Beobachtung der zur Erreichung einer gewissen Stromdichte nötigen Zeit, beziehungsweise der Steilheit der Oxydationsstromkurve in verschiedenen definierten Bereichen.

3. Es kann geschlossen werden, daß wir in der Beobachtung des elektrischen Verhaltens bei der elektrischen Formierung der Aluminiumsperrschicht eines der empfindlichsten Mittel zum Nachweis von Chlorion besitzen.

4. Besonders wird auf die Wichtigkeit der beschriebenen Tatsachen bei der Durchführung und der Beurteilung von Messungen an der Aluminiumsperrschicht hingewiesen.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.
(Vorstand: Prof. Dr. L. Ebert).

Zur Objekterwärmung im Siemens-Elektronenübermikroskop.

Von Gerhard Ruess (Wien). (Eingegangen am 6. Oktober 1944)

Bei der Untersuchung im Elektronenübermikroskop bewirkt die Elektronenstrahlung u. a. auch eine Erwärmung der durchstrahlten Objekte. Eine Kenntnis der durch diese Erwärmung in den Objekten hervorgerufenen Temperaturen ist von großem Interesse, da durch die Erwärmung eine Zerstörung und Strukturänderung der untersuchten Substanzen stattfinden kann. Insbesondere bei der Untersuchung dicker Objekte, die die Elektronenstrahlung stark absorbieren, können die auftretenden Temperaturen beträchtlich sein. So beschreibt M. v. Ardenne (1a) das Schmelzen von Silberdrähten und die Umkristallisation einer Rasierklingenschneide bei der übermikroskopischen Betrachtung, was Temperaturen von etwa 1000° C entspricht. Eine rechnerische Ermittlung der auftretenden Temperaturen aus der Intensität der Elektronenstrahlung und der Objektbeschaffenheit von B. v. Borries und W. Glaser (2) ergibt bei den meist verwendeten Objektträgerblenden mit einer Bohrung von 0,05 mm Durchmesser und Kollodiumfolien von einer Dicke von $2 \cdot 10^{-5}$ mm für die Mitte der Trägerfolie eine Temperatur von etwa 270° C, wenn die Temperatur der Objektblende selbst auf 20° C gehalten wird und mit der für die Betrachtung und Scharfeinstellung des Bildes bei starker Vergrößerung unbedingt nötigen Elektronenstromdichte gearbeitet wird. Nach der Berechnung ergibt selbst sehr starke Kühlung

(Kohlensäureschnee oder flüssige Luft) der umgebenden Metallteile bei den nötigen hohen Strahlstromdichten keine sehr großen Temperaturerniedrigungen.

Einer möglichst exakten experimentellen Bestimmung der bei normalen elektronenmikroskopischen Untersuchungen auftretenden Temperaturen, wie sie etwa mit Substanzen bestimmter Schmelzpunkte denkbar wäre, stellen sich verschiedene Schwierigkeiten entgegen, vor allem die starke Verdampfung der Substanzen beim Schmelzen im Hochvakuum. Organische Substanzen, bei denen am leichtesten eine lückenlose Reihe von Stoffen verschiedener Schmelzpunkte im fraglichen Temperaturgebiet erhältlich wäre, zeigen im Hochvakuum fast durchwegs Sublimation vor dem Schmelzen und greifen außerdem die verwendeten Kollodiumfolien an. Zudem dürfte die Herstellung von elektronenmikroskopischen Präparaten organischer Substanzen, die bei der Betrachtung entsprechend kleine, aber gut ausgebildete Kristalle zeigen müssen, um das Schmelzen gut beobachten zu können, auf ziemliche Schwierigkeiten stoßen.

Dagegen zeigten übermikroskopische Untersuchungen an Graphitoxyd, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, einen anderen Weg zur Ermittlung der praktisch auftretenden Objekttemperaturen. Graphitoxyd erleidet bei rascher Erwärmung eine explosive Zersetzung, bei der der größte Teil des zwischen den Graphitschichtebenen gebundenen Sauerstoffs als CO und CO_2 abgegeben wird, und die einzelnen Kristalle des Graphitoxyds zu einem Ruß auseinandergerissen werden, der wie die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte, aus sehr dünnen zerknitterten Schichtebenenpaketen besteht (Fig. 1 und 2). Bei sehr langsamer Erwärmung werden die Graphitoxyde allmählich zu graphitähnlichen Produkten abgebaut. Die Temperaturen, bei denen die Verpuffung bei rascher Erwärmung erfolgt, sind bei den einzelnen Graphitoxyden etwas verschieden, je nach Ausgangsgraphit und Oxydationsgrad oder je nach der Substitution der sauren H-Ionen des Graphitoxyds durch andere Gruppen. Diese Variationsmöglichkeit in Verbindung mit der leichten Erkennbarkeit des Verpuffens im Elektronenübermikroskop, auch bereits im Übersichtsbild bei nur etwa 1000facher Vergrößerung, schien geeignet zu einer experimentellen Untersuchung der praktisch auftretenden Objekttemperaturen.

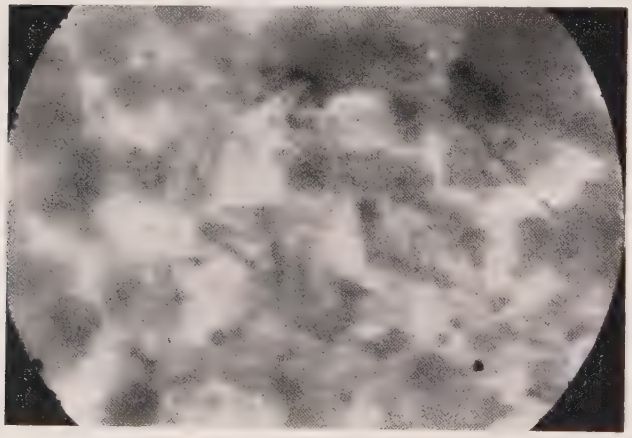


Fig. 1. Graphitoxyd 6/W. Elektronenmikroskopische Vergrößerung 35 000fach.

Fig. 2. Graphitoxyd 6/W. Ruß nach dem Verpuffen. Elektronenmikroskopische Vergrößerung 36 500fach.

Die Verpuffungstemperaturen einer Reihe verschiedener Graphitoxyde wurden zunächst unter möglichst genauer Reproduktion der Verhältnisse im Elektronenmikroskop bestimmt. (Fig. 3). Ein kleiner Platinspatel, der durch einen in der Mitte der Spatelfläche angeschweißten Konstantandraht gleichzeitig als Thermoelement diente, wurde im Hochvakuum durch eine unter der Spatelfläche angebrachte starke Heizwicklung in kürzester Zeit (etwa 20—30 Sek.) auf ungefähr 350° erhitzt. Zur Eichung des Thermoelementes dienten als Fixpunkte die Siedepunkte von Wasser, Naphthalin und Benzophenon. Die Ablesung der Temperatur erfolgte an einem Millivoltmeter mit geringer Dämpfung ziemlich trägheitslos.

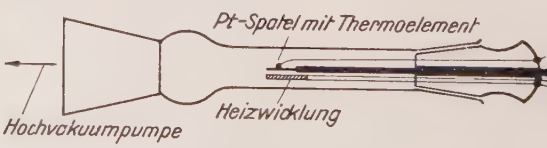


Fig. 3. Anordnung zur Bestimmung der Verpuffungstemperaturen im Hochvakuum

Die Graphitoxyde wurden in Wasser aufgeschlämmt, im Vibrator von M. v. Ardenne (3) feinst aufgeteilt, — die starke Quellung in Wasser ermöglicht die Herstellung äußerst fein verteilter und beständiger Suspensionen, — und jeweils ein Tropfen derselben Suspension, die auch zur Herstellung der elektronenmikroskopischen Präparate verwendet wurde, auf den Platinspatel so aufgebracht, daß der nach dem Eintrocknen bei 70° zurückbleibende dünne Graphitoxydfilm die Schweißstelle des Thermoelementes bedeckte. Nach dem Evakuieren auf ungefähr 10^{-5} Torr. wurde die Heizung eingeschaltet und im Hochvakuum die Temperatur im Augenblick des Verpuffens bestimmt, das durch das Aufblähen und Dunkelwerden des Graphitoxydfilms deutlich zu erkennen war. Je drei Bestimmungen zeigten im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung innerhalb $\pm 5°$. Mit 6 verschiedenen Präparaten (Tabelle I) wurde so ein Temperaturbereich von 246—316° C in Intervallen von 10 bis 20° bestrichen.

Tabelle I.

Präparat	Verpuffungstemperatur im Hochvakuum. Mittelwert aus 3 Bestimmungen	Elektronenmikroskopische Untersuchung. Foliendicke $2 \cdot 10^{-5}$ mm, Temperatur des Objektivsystems 15—20° C. Beschleunigungsspannung kV	Emission mA	Kondensorstrom A	Durchstrahlungszeit	v = verpufft nv = nicht verpufft	Anmerkung
1/Ae/W	246 ± 3°	100	0,08	0,090*)	sofort	v	3 verschied. Präparate
4/Wmeth	256 ± 2°	46	0,07	0,095	sofort	v	2 verschied. Präparate
		100	0,08	0,130	sofort	v	3 verschied. Präparate
6/Wmeth	264 ± 2°	46	0,07	0,095	sofort	v	2 verschied. Präparate
		100	0,08	0,130	sofort	v	3 verschied. Präparate
3/Ae	278 ± 5°	46	0,07	0,095	5 Min.	nv	3 verschied. Präparate
4/W	298 ± 2°	46	0,07	0,095	5 Min.	nv	3 verschied. Präparate
6/W	316 ± 4°	46	0,07	0,095	5 Min.	nv	2 verschied. Präparate

*) Dieses Präparat verpuffte also schon vor Einstellung der gewünschten Helligkeit.

Zur Herstellung der elektronenmikroskopischen Präparate wurden Objektträgerblenden mit einer Bohrung von etwa 0,05 mm mit Folien aus reinem Kollodium von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ mm Dicke überzogen. [Berechnung der Foliendicke beim Gießen der Folien mit 1,5proz. Kollodiumlösung in Amylazetat nach der Vorschrift von M. v. Ardenne (1b).] Auf der Folie wurde ein mit der Platinöse aufgebrachter Tropfen derselben Suspension wie oben ebenfalls bei 70° eingetrocknet.

Vor der Untersuchung der Präparate im Elektronenmikroskop wurde in den Stromkreis der Kondensorlinse ein Amperemeter eingeschaltet, so daß nach einmaliger Justierung des Kondensors auf größte Helligkeit (Abbildung der Kathode in der Objektebene) jede Änderung in der fokussierenden Wirkung des Kondensors durch Ablesung des Spulenstroms genau reproduziert werden konnte. Für zwei verschiedene Beschleunigungsspannungen (46 bzw. 100 kV) (Emission 0,07 bzw. 0,08 mA) wurde nunmehr der Wert der Kondensorstromstärke festgestellt, bei der die Bildhelligkeit bei etwa 40000facher Vergrößerung gut zur Scharfeinstellung und Betrachtung genügte. Dieser Wert betrug bei 46 kV Spannung 0,095 A, bei 100 kV 0,130 A. Die Untersuchung der Verpuffung erfolgte im etwa 1100–1600fach vergrößernden Übersichtsbild. Die Bildhelligkeit wurde bei allen Versuchen von der schwächsten Helligkeit an durch Änderung des Kondensorstroms verstärkt, bis zu der vorher festgestellten Einstellung, die bei 40000facher Vergrößerung genügende Helligkeit ergeben hatte. Hierfür wurde eine Zeit von etwa 30 Sekunden eingehalten. Das Objektivsystem wurde durch fließendes Wasser ständig auf etwa 15—20° C gekühlt.

In der Tabelle I sind die bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung erhaltenen Ergebnisse im Vergleich mit den vorher bestimmten Verpuffungstemperaturen ersichtlich. Die Dicke der allerdings schwach absorbierenden Graphitoxydpräparate schien keine wesentliche Rolle zu spielen, da die Untersuchung verschieden dicker Präparate übereinstimmende Ergebnisse lieferte. In allen Fällen wurde festgestellt, daß die Präparate mit niedrigen Verpuffungstemperaturen (1/Ae/W, 4/Wmeth, 6/Wmeth) bei einer bestimmten Intensität der Elektronenstrahlung sofort verpufften, während bei den Präparaten mit höheren Verpuffungstemperaturen (3/Ae, 4/W, 6/W) auch durch lange Bestrahlung explosive Zersetzung nicht zu erreichen war.

Dies bestätigt die von M. v. Ardenne (1a) und B. v. Borries (4) ausgesprochene Ansicht, daß die Bestrahlungszeit die Erwärmung der Objekte nicht beeinflußt, sondern daß sich infolge

der kleinen Wärmekapzität der Objekte auf Grund der zugeführten Leistung sehr rasch ein stationärer Temperaturzustand einstellt. Reicht diese Temperatur aus, so erfolgt Verpuffung, reicht sie nicht aus, unterbleibt die Verpuffung. Die nach der Vorschrift von Trenktrog (5) hergestellten Trägerfolien erwiesen sich als sehr beständig bei der beschriebenen Untersuchungsmethodik, nur in wenigen Einzelfällen wurde Einreißen der Folie von der Mitte her beobachtet. Das Verpuffen der ziemlich gleichmäßig auf der Trägerfolie verteilten Graphitoxyde erfolgte ebenfalls in allen Fällen von der Mitte der Präparate aus.

Wie die Tabelle I zeigt, verpuffte Präparat 6/Wmeth (Verpuffungstemperatur 264°) bei Steigerung des Kondensorstroms bis zur höchsten vorgesehenen Bildhelligkeit noch sofort, während Präparat 3/Ae (Verpuffungstemperatur 278°) auch bei längerer Durchstrahlung mit voller Strahlstromstärke nicht mehr bis zur Verpuffung erhitzt werden konnte. Innerhalb dieses Temperaturbereichs zeigte sich auch kein Unterschied beim Arbeiten mit den zwei verschiedenen Beschleunigungsspannungen.

Es lag also bei unseren Bedingungen, die etwa dem praktischen Arbeiten mit dem Siemens-Übermikroskop bei starken Vergrößerungen entsprachen, die Höchsttemperatur der Objektmitte wahrscheinlich zwischen 264 und 278° C.

Es ist überraschend, daß dieser experimentell bestimmte Wert mit dem von B. v. Borries und W. Glaser (2) für etwa gleiche Bedingungen errechneten Wert von ungefähr 270° ausgezeichnet übereinstimmt. Diese Übereinstimmung rechtfertigt wohl auch die Annahme, daß im vorliegenden Falle keine andere spezifische Wirkung der Elektronenstrahlung eintritt als die Erwärmung der Präparate.

Selbstverständlich erscheint es möglich, durch die Wahl anderer Bedingungen, wie z. B. kleinere Blendenbohrung, dünnere Folien oder beim Arbeiten mit geringeren Helligkeiten die Objekttemperatur noch herabzusetzen, auch werden sich verschiedene Objekte verschieden stark erwärmen. Jedenfalls wird man aber stets bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß die Objekte auf 200—300° erhitzt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde versucht, die bei der praktischen elektronenmikroskopischen Untersuchung mit starker Vergrößerung (ungefähr 40000fach) durch die Erwärmung auftretende Temperatur der Objekte bei der Beobachtung der explosiven Zersetzung von verschiedenen Graphitoxyden zu ermitteln.

Es wurde dabei eine Höchsttemperatur von rund 270° ermittelt. Dieselbe Temperatur ergab die theoretische Berechnung von B. v. Borries und W. Glaser (2) für annähernd dieselben Bedingungen. Ebenso wurde die Ansicht von B. v. Borries (4) und M. v. Ardenne (1a) bestätigt, daß längere Durchstrahlung der Objekte die sich sofort einstellenden Höchsttemperaturen nicht mehr wesentlich zu ändern vermag.

* * *

Herrn Prof. Dr. U. Hofmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Ratschläge, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügungstellung des Elektronenmikroskopes. Herrn Doz. Dr. H. Boersch (Wien) habe ich für die Durchsicht des Manuskriptes und einige Hinweise zu danken.

Schrifttum.

1a. M. v. Ardenne, Elektronenübermikroskopie (Berlin 1940), 100ff.
1b. M. v. Ardenne, loc. cit., S. 270.
2. B. v. Borries und W. Glaser, Kolloid-Z. **106**, 123 (1944).
3. M. v. Ardenne, Kolloid-Z. **93**, 158 (1940).
4. B. v. Borries, Z. Physik **119**, 498, 521 (1942).
5. W. Trenktrog, zit. bei M. v. Ardenne, loc. cit., S. 269.

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG.

Einrichtung zur genauen Exponierung übermikroskopischer Aufnahmen.

Von H. O. Müller (Berlin-Spandau). (Eingegangen am 26. August 1944)

Im Übermikroskop wird das mit Elektronenstrahlen erzeugte, hochvergrößerte Bild auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht und kann durch Glasfenster von außern betrachtet werden. Da die rein visuelle Beobachtung des Schirmbildes in den meisten Fällen für eine sorgfältige Auswertung nicht genügt, müssen die Bilder auf Photoplatten festgehalten werden. Ursprünglich[1]) wurde das Schirmbild von außen mit einem Photoapparat aufgenommen. Bei solchen Außenaufnahmen benötigt man verhältnismäßig lange Belichtungszeiten, ferner enthalten die so ge-

[1]) E. Ruska, Z. Physik **87**, 581 (1934).

wonnenen Bilder die Körnigkeit und eventuell vorhandene Fehler des Leuchtschirms, so daß das Auflösungsvermögen in diesen Leuchtschirmphotographien gegenüber der im Elektronenbild vorliegenden Auflösung stark herabgesetzt ist. Zur Vermeidung dieser Mängel wurde die Innenphotographie eingeführt[2]), bei der die abbildenden Elektronen direkt auf die Schicht einer photographischen Platte fallen und ebenso wie Lichtstrahlen Schwärzungen hervorrufen. Die Platte wird in den Vakuumraum des Mikroskops eingelegt und ist während der Scharfstellung und Beobachtung des Elektronenbildes durch eine Metallklappe abgedeckt, die zugleich den Fluoreszenzschirm trägt. Zur „Belichtung" des photographischen Materials wird dieser Klappschirm von außen mit Hilfe eines vakuumdichten Schliffes hochgeklappt und gibt dann die darunter liegende Photoplatte für die Einwirkung der Elektronenstrahlen frei. Später ist die Einführung des photographischen Materials in den Vakuumraum auch beim Übermikroskop durch besondere Plattenschleusen[3]) sehr erleichtert worden. Bei solchen Schleusen wird bei der Aufnahme ebenfalls ein Belichtungsschirm vorübergehend aus dem Strahlengang herausgeklappt. Die Einrichtung ist z. B. in dem serienmäßigen Siemens-Übermikroskop eingebaut und hat sich in der Hand geübter Beobachter gut bewährt. Die Belichtungszeit muß unter Berücksichtigung der Bildhelligkeit, des Leuchtschirm- und des Photoplattenmaterials geschätzt, der Belichtungsschirm mit der Hand bedient werden. Es werden also für eine richtige Belichtung der Platte gewisse Erfahrungen vorausgesetzt. Je mehr sich aber das Verfahren der Übermikroskopie einbürgert, um so häufiger werden Übermikroskope auch von weniger Geübten bedient. Außerdem wächst mit dem Kreis der Anwendungen auch die Zahl der Objekte, bei denen es auf die richtige Bemessung der Belichtung besonders ankommt. Unter diesen Verhältnissen treten bei fehlender Mikroskopiererfahrung drei mit der oben beschriebenen Anordnung verknüpfte Fehlermöglichkeiten auf:

a) Wird der Schirm beim Exponieren der Platte so langsam auf und zu geklappt, daß die Zeit der Schirmbewegung einen großen Teil der Gesamtbelichtungszeit ausmacht, so wird die Emulsion ungleichmäßig geschwärzt. Dabei ist die Bestrahlungsdauer der Schicht in der Nähe des Schirmdrehpunktes geringer als an der gegenüberliegenden Seite, was also besonders bei kurzen Belichtungszeiten zu störenden Schwärzungsunterschieden führen kann.

b) Belichtungen von Hand — in erster Linie bei Zeiten um 1 Sekunde und darunter — lassen sich nicht sicher und reproduzierbar durchführen. Das ist besonders bei Stereobildern unangenehm, die die gleiche Schwärzung beider Teilaufnahmen verlangen.

c) Durch falsche Beurteilung der Bildhelligkeit können Fehlbelichtungen auftreten, besonders, wenn die Leuchtkraft bei einem verbrauchten Leuchtschirm nachgelassen hat.

In der unter a) bezeichneten Richtung wurden vom Verfasser an dem von E. Ruska gebauten ersten Übermikroskop im Hochspannungsinstitut der Technischen Hochschule Berlin bereits 1935 Versuche[4]) unternommen, das zur Abbildung dienende Elektronenstrahlbündel zur Exponierung der Platte vor dem Objekt seitlich auszulenken und nur kurzzeitig auf das Objekt fallen zu lassen. Zu diesem Zweck wurden vorhandene Ablenkplatten eines Metall-Elektronenstrahloszillographen unterhalb der Strahlquelle eingebaut. Durch Anlegen einer Gleichspannung an die Platten wurde der Strahl vom Objekt weggelenkt. Um die hierfür erforderliche besondere Stromquelle zu vermeiden, wurde später eine mechanische Sperrvorrichtung, und zwar in den Raum zwischen Objektiv und Projektionsspule eingebaut. Sie bestand aus einem von außen über einen Fettschliff bewegbaren Metallhebel, der in den Strahlengang geschwenkt werden konnte. Beide Lösungen waren unbefriedigend, da sich sowohl das Objekt wie der im Strahlengang hinter den Sperrvorrichtungen liegende Zwischenbildschirm bei Bestrahlung auflädt. Bei Beginn der Strahlfreigabe baut das Elektronenstrahlbündel das um die Strahldurchtrittsöffnung meist ungleichmäßig verteilte Feld mit einer gewissen Trägheit erst auf, so daß das Bild der ersten Vergrößerungsstufe auf dem Zwischenbildschirm seitlich eine kurze Zeit wandert. Diese Bewegung wird durch das Projektiv in der zweiten Abbildungsstufe entsprechend weitervergrößert und führt zu verwaschenen bzw. doppelten Konturen. Es wurde daher schließlich versucht, einen Schlitzverschluß direkt über der Photoplatte einzubauen. Diese Arbeiten konnten jedoch seinerzeit nicht abgeschlossen werden.

In neuerer Zeit wurden vom Verfasser am Siemens-Übermikroskop wieder Versuche in dieser Richtung aufgenommen; durch den Einbau eines normalen photographischen Kompurverschlusses unterhalb des Projektivs wurden dabei

[2]) E. Driest und H. O. Müller, Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **52**, 53 (1935).

[3]) B. v. Borries und E. Ruska, Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 237 (1940).

[4]) Nicht veröffentlichte Studienarbeit des Verfassers. Der Technischen Hochschule Berlin eingereicht im Februar 1935.

gute Ergebnisse erzielt. Da aber die mechanische Zeiteinstellung und Auslösung eines solchen Verschlusses unter Vakuum konstruktiv unbequem ist, wurde ein im folgenden beschriebener, elektrisch betätigter Verschluß gebaut, der die Forderungen auf gleichmäßige Bestrahlung der Aufnahmeplatte und auf genaue Bemessung der Bestrahlungsdauer erfüllt. Außerdem wurde für diesen Verschluß ein elektrischer Belichtungsmesser entwickelt, der auf der Messung des Bildstromes beruht.

1. Der Verschluß.

Bei der Konstruktion wurde Wert darauf gelegt, daß der Verschluß ohne wesentliche Änderung in das vorhandene Seriengerät eingebaut werden kann. Der Verschluß ist unterhalb des Projektivs an einer Stelle wirksam, an der das Elektronenstrahlbündel noch einen sehr kleinen Querschnitt besitzt und besteht aus einem oben umgebogenen Blechhebel H, der im Drehpunkt A zwischen Spitzen gelagert ist. Jenseits des Drehpunktes trägt die Fortsetzung des Hebels ein zylindrisches Weicheisenstück W, das in das Innere einer eisenumschlossenen Magnetspule M hineinragt. Wird durch die Spule Strom geschickt, so wird das Eisenstück W angezogen, und der Hebel sperrt mit seinem abgewinkelten Ende den Strahl entgegen der Zugkraft der Feder F, die den Verschluß in stromlosem Zustand anschließend wieder öffnet. Für die Öffnung des Verschlusses wurde der stromlose Zustand gewählt, damit bei der Belichtung jeglicher Einfluß des von Gleichstrom durchflossenen Magneten auf den Strahl vermieden wird. Dennoch ist der Magnet mit einem Mu-Metall-Zylinder abgeschirmt, da der träge Abbau des Magnetfeldes bei Beginn der Strahlfreigabe noch Bildverschiebungen und damit verwaschene Konturen herbeiführen kann. Das eine Ende der Spulenwicklung liegt am Mikroskopgehäuse, das andere Ende wird über einen Quetschfuß Q in den Vakuumraum geführt. Zur Einstellung der Belichtungszeit, die mit einem elektrischen Belichtungsmesser (siehe unter 2.) ermittelt wird, dient eine Schaltuhr, wie sie z. B. zur Dosierung bei Röntgenapparaten Verwendung findet. Da der Strom während der Bestrahlungsdauer im Gegensatz zu den Anforderungen bei Röntgenapparaten ausgeschaltet sein muß, wurde ein kleines Telegraphenrelais zwischengelegt, das den Schaltsinn umkehrt. Der Verschluß wird beim Aufklappen des Belichtungsschirms automatisch betätigt. Hierzu sind am Belichtungsschliff zwei Federkontakte S_1 und S_2 angebracht, die beim Heben des Belichtungsschirmes von Nockenscheiben betätigt werden. Diese Schaltkontakte benötigen zusammen mit den Nockenscheiben einen so kleinen Raum, daß sie bequem am Belichtungsschliff angebracht werden können.

Zur Herstellung einer Aufnahme wird demnach so vorgegangen:

a) Der Zeiger der Schaltuhr wird auf den Wert der ermittelten Belichtungszeit (siehe unten) eingestellt.

b) Der Belichtungsschirm K wird aufgeklappt. Dabei wird automatisch durch die Nockenscheiben kurz nach Beginn der Klappbewegung (Zustand der Fig. 1, Photoplatte P noch bedeckt) der Schalter S_1 geschlossen, der Strom der Magnetspule eingeschaltet und der Elektronenstrahl gesperrt. Am Ende der Klappbewegung wird der Schalter S_2 geschlossen, die Schaltuhr bekommt Signal, unterbricht mit Hilfe des oben erwähnten Relais den Magnetstrom, öffnet damit den Verschluß und schließt ihn nach Ablauf der eingestellten Belichtungszeit wieder. Erst wenn der Klappschirm beim anschließenden Herunterklappen ganz aufliegt, öffnet sich automatisch der Schalter S_1, und das Elektronenbild kann auf dem Leuchtschirm weiter beobachtet werden. Durch diese Abhängigkeit wird vermieden, daß der Elektronenstrahl schon während der Klappbewegung wieder freigegeben wird. Für kürzeste Belichtungszeiten ist zur weiteren Herabsetzung des Sperrweges vorgesehen, statt eines Hebels zwei gegenüberstehende einzubauen, die den Strahl je zur Hälfte abdecken. Die oben beschriebene Schaltanordnung wird dadurch nicht geändert.

2. Der Belichtungsmesser.

Wie oben schon erwähnt, bringt die Schätzung der notwendigen Belichtungszeit aus der Helligkeit des Schirmbildes Fehler mit sich. Es wurde daher ein Belichtungsmesser entwickelt, der auf der Messung des auf dem Endbildschirm auftreffenden Elektronenstromes (Bildstromes) beruht. Dieser Lösung gingen einige Versuche voraus, die Bildhelligkeit in Anlehnung an die photographische Technik mit einer Photozelle zu messen und das Meßgerät so zu eichen, daß unmittelbar die Belichtungszeit abgelesen wird. Verschiedene Zellen wurden jeweils an einem der Betrachtungsfenster befestigt, was den Vorteil hat, daß keine besonderen Teile mit Drahteinführungen in das Vakuum eingebaut zu werden brauchen. Die normalen, ohne Fremdspannung arbeitenden Selenzellen ergaben aber auch bei sehr hellen Schirmbildern Photoströme von nur 0,01—0,1 μA, so daß empfindlichste Meßgeräte hätten verwendet werden müssen. Das Arbeiten mit einer so empfindlichen Meßanordnung verlangt immerhin eine gewisse Sorgfalt. Außerdem ist ein solcher Belichtungsmesser abhängig von

der Leuchtkraft des verwendeten Endbildschirmes, die von Schirm zu Schirm streut und bei demselben Schirm im Laufe der Zeit abnimmt.

Die im folgenden beschriebene Anordnung ist in der Handhabung unempfindlicher und zudem unabhängig vom Schirmmaterial. Ihr Aufbau ist ebenfalls aus Fig. 1 zu ersehen. In den Belichtungsklappschirm K wird eine Platte E als Auffangelektrode isoliert eingelegt. Der Strom wird über den Quetschfuß Q einem in Bild 1 angedeuteten Gleichstromverstärker G. V zugeführt. Um auch bei sehr kleinen Strömen einen möglichst großen Ausschlag des Strommessers zu erhalten, muß der Eingangswiderstand R_1 so hoch gewählt werden, wie es der Isolationswiderstand der Verstärkerröhre erlaubt. Bei ausgeschalteter Übermikroskopkathode wird das Instrument mit Hilfe des Vorspannungsreglers R_2 auf Vollausschlag eingestellt. Bei der Messung fließt der Bildstrom über R_1 und erzeugt dort einen Spannungsabfall, der die negative Gittervorspannung erhöht. Die Verhältnisse konnten so gewählt werden, daß bei völliger Dunkelheit des Leuchtschirms der volle Ausschlag von 200 μA abgelesen wurde, während der Meßausschlag beim hellsten Elektronenbild fast bis auf 0 zurück ging; Fig. 2 enthält den Zusammenhang der aus einer galvanometrischen Messung des Bildstromes errechneten Stromdichte j im Endbild mit dem Strom J im Belichtungsmesser. Der Strommesser J kann mit einer Skala versehen werden, an der die Bildstromdichte unmittelbar abgelesen werden kann. Für das Studium der Objektschädigungen ist es in manchen Fällen wertvoll zu wissen, mit welcher Stromdichte $j_0 = A^2 \cdot j$ das Objekt belastet war. Dabei gibt A den elektronenoptischen Abbildungsmaßstab an.

Um aus den Angaben des Strommessers J die notwendige Belichtungszeit zu erhalten, bedarf es nur der Kenntnis der Schwärzungskurve der benutzten Emulsion. Es sollten hierfür für die Eichung jedoch nicht nur Werte zugrunde gelegt werden, die für eine genau überwachte Einzelentwicklung[5]) bereits bekannt sind, sondern Mittelwerte, wie sie bei einer mit durchschnittlicher Sorgfalt vorgenommenen Massenentwicklung im Tank auftreten. Bei verschiedener Endbildstromdichte j wurde je eine Photoplatte in 5 Stufen bei schrittweisem Öffnen des Kassettenschiebers belichtet. Der Bereich der Belichtungszeit t wurde jeweils so gewählt, daß möglichst einer der Streifen des Stufenkeils die Schwärzung 1—1,5 erhielt. Die einzelnen Platten wurden an verschiedenen Tagen, also bei verschiedenem Zustand des Entwicklers (Medional), entwickelt. Als feste Werte blieben erhalten: 1) Die Plattensorte: Agfa-Spektral-Blau-Rapid, 2) die Entwicklertemperatur von 18° C und 3) die Entwicklungszeit mit 9 Minuten. Die Schwärzungen der Stufenkeile wurden im Densographen

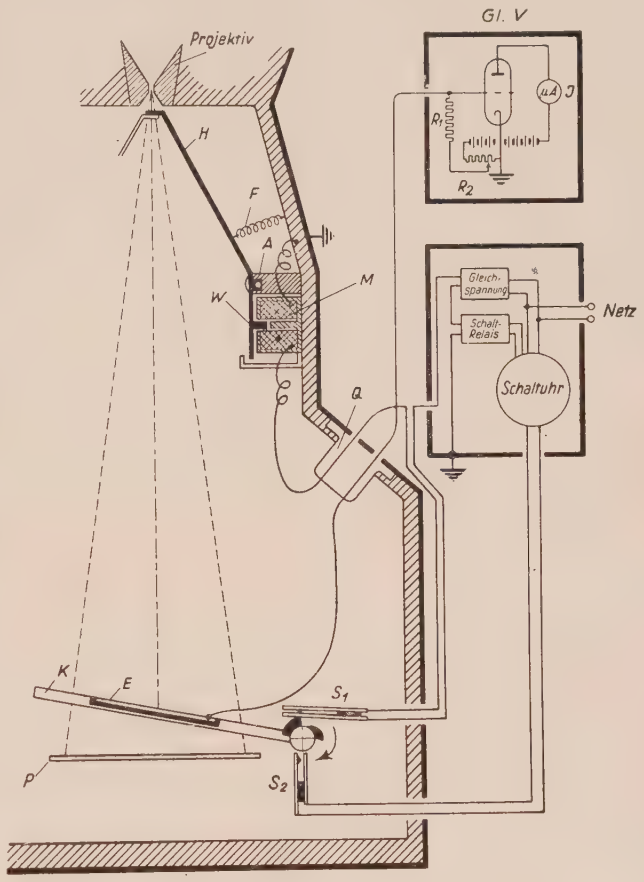


Fig. 1. Belichtungseinrichtung im Übermikroskop mit Schaltschema. A Hebeldrehpunkt, K Belichtungsklappschirm, E Auffangelektrode, F Zugfeder, $Gl.\,V$ Gleichstromverstärker, H Hebel, J Strommesser, M Magnetspule, P Photoplatte, Q Quetschfuß, R_1 und R_2 Widerstände, S_1 und S_2 Federschalter, W Weicheisenstück.

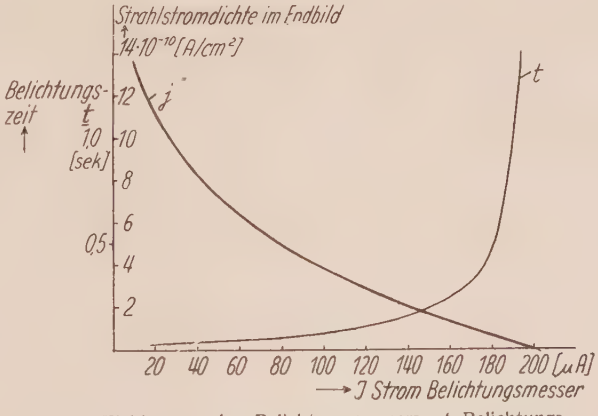


Fig. 2. Eichkurven des Belichtungsmessers. t Belichtungszeit, j Elektronenstromdichte im Endbild, J Strom des Belichtungsmessers.

[5]) B. v. Borries, Physik. Z. **43**, 197 (1942).

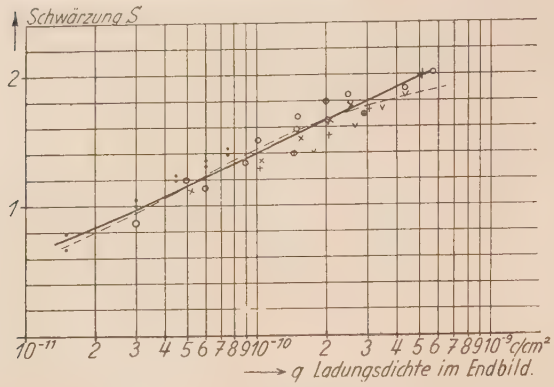


Fig. 3. $S = f(q)$. Stark ausgezogen: Platte Agfa-Spektral-Blau-Rapid. 75 kV, Medional, 18° C, 9 Minuten. Schwerpunktskurve durch die Einzelmeßpunkte. Gestrichelt: Agfa Normal, 70 kV, Medional, 18° C, 8 Min. aus Arbeit B. v. Borries.

von Zeiss Ikon gemessen. Die Ladungsdichte q im Endbild ergibt sich aus $q = t \cdot j$. In Fig. 3 sind die gemessenen Schwärzungen S als Funktion der Ladungsdichte q aufgetragen. Zum Vergleich ist die von B. v. Borries[5]) für die nur wenig verschiedene Agfa-Normal-Platte bei einer ähnlichen Entwicklung erhaltene Schwärzungskurve eingetragen, von der sich die stark ausgezogene Mittelwertskurve der eigenen Meßpunkte nur unwesentlich unterscheidet. Die einzelnen Schwärzungswerte weichen maximal um $\mp$ 13 Proz. von der gezeichneten Mittelwertskurve ab und geben ein Maß für die Genauigkeit des Belichtungsmessers einschließlich der durch unterschiedliche Plattenentwicklung gegebenen Fehler. Bei dem bekannten großen Belichtungsspielraum der Photoplatten ist diese Genauigkeit völlig ausreichend. Aus dem Wert $q = 0{,}32 \cdot 10^{-10}$ Coul./cm² für die erzielte Schwärzung 1 wurde nach $q = j \cdot t$ und mit der Abhängigkeit $j = f(J)$ aus Fig. 2 die Kurve $t = f(J)$ gezeichnet (Fig. 2). Aus der Kurve kann zu der Anzeige des Belichtungsmessers die Bestrahlungsdauer abgelesen werden. Da in der Praxis Belichtungszeiten zwischen etwa 0,2 und 2 Sekunden auftreten, ist für die Zukunft vorgesehen, einen noch empfindlicheren Verstärker zu verwenden, um in dem besonders interessierenden Bereich eine bequemere Ablesung zu erzielen.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

Schwab, G.-M., und G. Holz-Piraeus (Griechenland), **Elektronenkonzentration, Gitterauflockerung und Katalyse.** (Z. anorg. allg. Chem. **252**, 205, 1944.)

Zu einer neuartigen dynamischen Anordnung wird die Geschwindigkeit und besonders die Aktivierungswärme des dehydrierenden Zerfalls der Ameisensäure an Legierungen des Silbers mit Elementen der achten und ersten bis fünften Gruppe und der vierten bis sechsten Periode des periodischen Systems gemessen, und zwar werden die festen Lösungen der genannten Elemente im Silbergitter untersucht.

Palladium, Platin und Gold setzen die Aktivierungswärme des Silbers herab auf Werte, die zwischen dieser und ihren eigenen liegen. Alle anderen Elemente setzen die Aktivierungswärmen herauf. Für alle untersuchten Katalysatoren gilt ein einheitlicher experimenteller Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Aktivierungswärme.

Innerhalb der fünften und sechsten Periode nimmt die Erhöhung der Aktivierungswärme pro Atomprozent des Zuschlagsmetalls annähernd quadratisch mit der Erhöhung der Valenzelektronenkonzentration zu. Für die Gitterauflockerung werden experimentelle Hinweise gebracht. D.

II. Film- und Fadenforschung

Reumuth, W.-Höchst, **Beiträge zur Mikrophotographie mit Licht und Elektronenmikroskopie auf dem Gebiete der Wollfaser-Forschung.** (Z. angew. Photogr. **1943**, 43.)

Neben dem Hautfett besitzt das empfindliche Keratin des Haares einen Panzer von Schuppen, der je nach der Haarart verschieden gebaut ist. Das von v. Nathusius schon 1800 angewandte Ammoniak, noch besser Enzyme, zerlegt das, was man nach den älteren lichtmikroskopischen Aufnahmen als Einzelfibrille aufgefaßt hatte, in mehrere Subfibrillen. Sie zeigen sich nicht nur bei der Elektronenmikroskopie, bei der infolge der starken Erhitzung Schädigungen erwartet werden könnten, sondern auch gelegentlich beim Phasenkontrastverfahren, das auch den Vorteil hat, ein größeres Gesichtsfeld zu geben. Auch Querverbindungen treten dabei auf. — Diese Untersuchungen über den Feinbau geben wertvolle Aufschlüsse über Schädigungen, welche alkalische und zu heiße Waschflüssigkeiten, Bakterien und Licht schaffen können. — Es hat den Anschein, als erfolge der Zerfall durch Enzymwirkung durch das Weglösen einer Kittsubstanz. Aber ob diese wirklich vorhanden ist, das ist noch nicht sicher erwiesen. Durch abwechselndes Quellen und Wiederschrumpfen kann man aufschlußreiche Zerlegungen der Faser herbeiführen. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Liesegang, R. E.-Homburg v. d. H., **Thixotropie und Altern.** (Z. Altersforschg. **4**, 369, 1944.)

Die Teilchenaggregation beim Altern läßt sich gleich dem Erstarren thixotroper Gemische teilweise auf die Wirkung van der Waalsscher Anziehung zurückführen. — Ein mittels Sodabehandlung aus Ca-Bentonit dargestellter Na-Bentonit verliert beim Altern die Thixotropie (vgl. Kolloid-Z. **105**, 29, 1943); das neapolitanische „Wunder des Januarius" und ähnliche Körper könnten vielleicht die Thixotropie behalten haben. —r.

Peterlin, A.-Dresden, **Kinematische Theorie der akustischen Doppelbrechung in niedermolekularen Flüs-**

sigkeiten. (Mitt. Naturwiss. Ges. Laibach **2**, 24, 1941, slowenisch.)

Die Orientierung der Teilchen im Ultraschallfeld wird als ein Diffusionsproblem der Hauptachsenrichtungen der Flüssigkeitsmoleküle im örtlich linearen Dilatationsfeld der fortschreitenden Schallwelle behandelt. Es ergeben sich gegenüber der von Lucas, J. Phys. Radium **10**, 151 (1939), in Anlehnung an die Raman-Krishnansche Behandlung der Strömungsdoppelbrechung entwickelten Theorie noch die Relaxationserscheinungen. Beiden Theorien ist die Proportionalität der Doppelbrechung mit der Wurzel aus der Energiestromdichte der Schallwelle gemeinsam. Das Vorzeichen des Effektes ändert sich in jeder Halbwelle, so daß die Intensität des unabgebeugt durchgelassenen Lichtes mit der Spaltbreite a nach dem $(\sin x/x)^2$-Gesetz abnimmt, wo $x = \pi a/\lambda_{ak}$ bedeutet. F. H. Müller.

Peterlin, A.-Dresden, **Die Form von Fadenmolekülen in verdünnter Lösung.** (Mitt. Naturwiss. Ges. Laibach **3**, 28, 1943, slowenisch.)

Es werden die beiden Modelle des fadenförmigen Moleküls, das starre Stäbchen und der biegsame Faden, in ihrer Anwendbarkeit zur Erklärung der spezifischen Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von verdünnten Suspensionen diskutiert. Während die erste Vorstellung eine mit der Beobachtung unverträgliche Abhängigkeit der Effekte mit dem Polymerisationsgrad liefert, gelingt mit dem losen Faden, dessen Form nur statistisch gegeben ist, in einfachster Art die zwanglose Erklärung der Staudingerschen Regel des linearen Anstieges sowohl der spezifischen Doppelbrechung wie des Quotienten aus der Änderungsgeschwindigkeit der Auslöschrichtung und des Polymerisationsgrades P innerhalb einer polymerhomologen Reihe. Als neue spezifische Konstante der Reihe ergibt sich die Zahl ζ der Grundmoleküle, die zum Aufbau eines solchen Abschnittes notwendig sind, damit dieser in seiner Orientierung von der Einstellung des Molekülrestes unabhängig wird. In der Arbeit werden nur die Ergebnisse ohne Rechnung mitgeteilt. F. H. Müller.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Glaser, W.-Prag, **Bildentstehung und Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops vom Standpunkt der Wellenmechanik.** (Z. Physik **121**, 647, 1943.)

Auf der wellenmechanischen Grundlage wird für das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops eine korrekte Abschätzung gegeben, die die Berechnung der Intensität des Elektronenstromes durch die Bildebene in der Umgebung des Gaußschen Bildpunktes fordert. Das in der Wirklichkeit erreichbare Auflösungsvermögen ist um nahezu eine Größenordnung schlechter als das errechnete. Die Abweichung ist nicht durch Beugung oder Öffnungsfehler bedingt. Haase.

Boersch, H.-Wien, **Nebenbilder in elektronenmikroskopischen Abbildungen.** (Z. Physik **121**, 746, 1943.)

In übermikroskopischen Abbildungen von kristallinen Substanzen (Goldsol und Chrom- und Molybdänrauch aus elektrischen Lichtbögen) treten unter bestimmten Bedingungen helle Nebenbilder auf, in denen das dunkle Schattenbild des Kristalls formtreu wiederholt wird. Die Beobachtung dieser Dunkelfeldbilder, die durch Kristallgitterinterferenzen und eine nicht ideale Abbildung hervorgerufen werden, stellt eine neue Elektronenbeugungsmethode zur Untersuchung kleinster Objektbereiche (die Ausdehnung der kleinsten bisher erfaßten Gebiete betrug etwa 200 AE.) dar, die gleichzeitig übermikroskopisch abgebildet werden. Die Voraussetzung für die quantitative Auswertung der Aufnahmen ist die eindeutige Zuordnung von Bild und Nebenbild und die Bestimmung des Abstandes Bild-Nebenbild in Abhängigkeit vom Beugungswinkel. Die Nebenbilder sind für einen unmittelbaren Vergleich von Hell-Dunkelfeld-Abbildungen von Bedeutung, die unter gleichen experimentellen Bedingungen zu gleicher Zeit hergestellt werden sollen. Durch den Nachweis von periodischen Aufhellungen bzw. Verdunklungen in den Hellfeld- bzw. Dunkelfeldbildern bei einer entsprechenden Kontrastumkehr in Aufnahmen von keilförmigen Teilchen aus Diamantpulvern wird der Erklärungsversuch von Kossel unterstützt, nach dem die periodischen Intensitätsänderungen der Wirkung von Kristallgitterinterferenzen zuzuschreiben sind. Haase.

Kinder, E., **Das Jochlinsen-Kombinations-Übermikroskop für Durchstrahlungs- und Selbststrahlungsaufnahmen.** (Z. Physik **122**, 192, 1944.)

Nach der Besprechung der Jochlinsen, einem quantitativen Vergleich mit den rotationssymmetrischen Linsen und einer Beschreibung des Zusammenwirkens der Linsen im Mikroskop werden zwei wesentliche Verbesserungen beschrieben, die an dem Jochlinsenmikroskop auf Grund von seit 1940 durchgeführten Untersuchungen an durchstrahlten Objekten angebracht werden konnten. — Durch die Anordnung einer dritten Linse zwischen dem Objektiv und dem Projektiv können einige Nachteile beseitigt werden, die das magnetische gegenüber dem elektrostatischen Übermikroskop aufweist. Die Vergrößerung wird in weiten Grenzen ohne eine Drehung des Endbildes kontinuierlich geändert, ein Übersichtsbild wird durch einen einfachen Schaltgriff gewonnen. Durch die Auswechslung eines Durchstrahlungs- und Selbststrahlungsaufsatzes kann das Mikroskop nach Wunsch als Durchstrahlungs- oder Selbststrahlungsmikroskop benutzt werden.

In der Dunkelfeldaufnahme eines MgO-Kristalls wird eine Aufhellung der dem Dunkelfeld zugewandten Kante des Kristalls beobachtet. Es wird auf den Zusammenhang mit Untersuchungen von H. Boersch (1943) über einen Effekt Fresnelscher Elektronenbeugung hingewiesen, bei der für kleine Winkel eine intensive Streuung in den Schattenraum stattfindet. Nach einer schrägen Hochvakuumbedampfung mit Aluminium wird die Höhe von MgO-Rauchteilchen auf der Trägerfolie aus der Länge der Aufdampfschatten beurteilt. Der Aluminiumniederschlag ist kristallin. Aus der Trennung benachbarter Bildpunkte wurde bisher als bestes Auflösungsvermögen 5 m μ ermittelt. Haase.

Feith, Fr., **Wassergehaltsbestimmung in Resolen.** (Kunststoffe **34**, 71, 1944.)

Die bisher in der Technik üblichen Methoden zur Wasserbestimmung, wie sie nachstehend aufgeführt werden, eignen sich aus verschiedenen Gründen nicht zur Bestimmung des Resolwassers. Im einzelnen werden besprochen die Methoden der Trocknung, kryohydratische Methode mit Alkohol und Xylol, Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Messung der auftretenden Wärmetönung, Extraktion mit Eisessig und anschließender Leitfähigkeitsbestimmung, DE-Messung, Extraktion mit 40 Proz. Essig-

säure und Titration mit n/2 Kalilauge, Bestimmung mit Magnesiumnitrid, maßanalytisch mit Schwefeldioxyd, Jod und Pyridin, Kalziumkarbidmethode, Wasserabsorption mit Pyridin und Bestimmung mit Methylmagnesiumjodid.

Meist entsteht in ihrem Reaktionsverlauf Wärme, die das Resol weiter kondensiert und dadurch Kondensationswasser freimacht. Als beste Methode erwies sich die Lösung des Resols in Isobutylalkohol mit anschließender Destillation. Hierbei wird alles Wasser übergetrieben. Die Genauigkeit der Methode ist $\pm$ 0,2—0,4 Proz. bezogen auf den Wassergehalt des Resols. H.-J. Orthmann.

Nowak, P.-Berlin, **Maßanalytische Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Kunststoffen.** (Kunststoffe **34**, 120, 1944.)

Die zu untersuchenden Kunststoffschläuche befinden sich in einer Atmosphäre bestimmten Wasserdampfdruckes. Die durch die Schläuche hindurchströmende getrocknete Luft wird in 60° warmes, geschmolzenes Zimtsäurechlorid geleitet. Der durch die Rohrwandungen aufgenommene Wasserdampf hydrolysiert das Chlorid zur freien Säure und Chlorwasserstoff, der mit dem Luftstrom mitgeht, in einer wassergefüllten Vorlage adsorbiert und anschließend titriert wird. Die Genauigkeit der Methode ist für eine laufende Betriebskontrolle hinreichend.

H.-J. Orthmann.

Feith, F., **Der Wassergehalt der Resole und die Eigenschaften der daraus gewonnenen Resite.** (Kunststoffe **34**, 127, 1944.)

Beim Härten eines Resols von 12 Proz. Wassergehalt entsteht ein undurchsichtiges, opales Resit, das sowohl eine hohe Biegefestigkeit als auch gute Wärmebeständigkeit bei 175° C aufweist. Wird der Wassergehalt des Resols durch eine Vakuumdestillation herabgesetzt, so wird das gehärtete Harz klar, doch sinkt die Biegefestigkeit und Wärmebeständigkeit mit zunehmender Entwässerung ab. Ein anderer Weg, den Wassergehalt herabzusetzen, besteht darin, Äthylenglykol hinzuzugeben. Mit zunehmender Menge wird das Harz immer klarer, bis es bei 40 Proz. Zusatz vollkommen blasenfrei ist. Im Gegensatz zu dem durch Entwässerung gewonnenen hat es eine hohe Biegefestigkeit und Wärmebeständigkeit bei 175° C. Weiterhin ist das Glykolgemisch bei Zimmertemperatur flüssig, während das entwässerte Resol bereits fest ist. Von Interesse ist ferner, daß es nicht möglich ist, durch vorherige Teilentwässerung Glykol zu sparen, im Gegenteil weist das vorentwässerte und mit 40 Proz. Glykol versetzte Resol nach der Härtung viele Blasen und unzureichende Festigkeit sowie Wärmebeständigkeit auf. H.-J. Orthmann.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Brauer, R.-Halle, **Anatomisch-histologische und pathologische Untersuchungen an Zähnen der ersten tertiären Säugetierfauna Deutschlands.** (Nova Acta Leopold. N. F. **13**, 61, 1943.)

Die Auflösung durch Humussäure, welche sonst in der Braunkohle die kalkhaltigen Teile zu zerstören pflegt, war hier durch kalkreiche Gewässer verhindert worden. Jedoch bleibt es noch fraglich, ob eine der gefundenen Lücken nicht doch auf örtliche Humussäurewirkung zurückzuführen sei oder auf Karies. Auch für die Entstehung der transparenten Zone im Dentin durch Ausfüllung der Dentinkanälchen könnte sowohl Karies wie auch eine epigenetische Erklärung geltend gemacht werden. [Wenn es sich allerdings nicht nur um ein bloßes Einfließen, sondern um eine Verkalkung handelt, so käme die vom Referenten vorgetragene Theorie einer Fällung des außen gelösten Kalks durch das vom Blutstrom gelieferte Alkali nicht in Betracht, da schon bei abgestorbener Pulpa die Karies keine transparente Zone mehr zu schaffen vermag.] Von einer Verkieselung der organischen Substanz, wie man sie sonst an geologisch alten tierischen und Pflanzen so oft findet, ist hier nichts zu bemerken. [Zutritt von kolloidgelöster SiO_2 ist ja durch den $CaCO_3$-Reichtum der Umgebung verhindert.] R. E. Lg.

Diem, M.-Freilassing, **Schneeforschung.** (Naturwiss. **32**, 12, 1944.)

Die Bestimmung der Bedingungen bei der künstlichen Schneezüchtung macht noch solche Schwierigkeiten, daß man gern zu der Einteilung der Schneekristallite von U. Nakuya greift, obgleich sie sich nur auf die Beobachtung, nicht auf die Entstehungsbedingungen stützt. — Die Form der Kristallite wird verdeckt, wenn sich beim Fall durch Wasserwolken Wassertröpfchen darauf setzen, die dann als solche erstarren. Diese Vergraupelung ist der gleiche Vorgang wie die Vereisung der Flugzeuge. — Am Boden treten weitere Veränderungen ein. Schon ohne erkennbare äußere Einflüsse nimmt der frischgefallene Schnee beim Altern eine Setzung ein, welche das Raumgewicht etwa verdoppelt. Der Wind kann hier sehr eingreifen. — Bei der Bestimmung der Verbandfestigkeit verhält sich die aufgelegte ebene Platte verschieden bei trocknem und sehr feuchtem Schnee. Bei letzterem verhält sich die Oberfläche plastisch. Die plastische Verformbarkeit der Schneedecke ist relativ hoch. Dem entsprechen die Zusammenhangskräfte. Besonders für die Lawinenforschung ist das von Bedeutung. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Catch, J. R., A. H. Cook, I. M. Heilbron, C. E. Coulthard, W. F. Short, R. Michaelis, G. Sykes, G. E. H. Skrimshire, A. F. B. Standfast, J. H. Birkinshaw und H. Railstrick, **Notatin: eine antibakterielle Glukose-Aerodehydrogenase aus Penicillium notatum Westling.** (Nature **150**, 634, 1942.)

Das aus der Kulturlösung des Pilzes gewonnene Notatin (früher: Penicillin A) übertrifft in der antibakteriellen Wirkung (beispielsweise auf Strept. aureus noch $1:10^9$; Hemmung des Wachstums vieler grampositiver und -negativer Bakterien) die von Franke und Mitarbeitern (Liebigs Ann, **532**, 1, 1937) aus Aspergillus niger dargestellte Glukose-Aerodehydrase, erfordert eine Reaktion zwischen p_H 6 und 7 und wird durch 70 proz. Methylalkohol bei 30° oder durch wässerige Trichloressigsäure in ein Protein und eine prosthetische Gruppe zersetzt (beide einzeln unwirksam). Die Absorptionsmaxima dieses gelben Ferments liegen bei 280, 375 und 465 mμ. Wahrscheinlich ein Dinukleotid vom Mol.-Gew. 73000.

—r.

Verzár, Fr., **Theorie der Muskelkontraktion.** (Rektoratsprogramm Basel, Schwabe & Co., 1943.)

Nach Betrachtung der in der Kolloidik geläufigen Formänderungen der Myosinfadenmolekeln und der kontrahierten Muskeln, wie des Glykogen- und Kohle-

hydratzyklus im Muskel und der Spaltung der Adenosintriphosphorsäure werden die eigenen Versuche behandelt, nach denen Glykogenbildung mit K-Bindung (und umgekehrt) verbunden ist und bei Sprengung des Symplex Myosin—K—Glykogen mit dem Glykogen zugleich K frei wird. Bei Bildung von Glykogen aus Hexosetriphosphorsäure wird das K an diese gebunden und wohl mit ersterem auf einen kolloiden Träger übertragen. So wird der Zusammenhang von K- und Kohlehydratstoffwechsel zum Schlüssel für die Deutung der Kontraktionsvorgänge. Wenn das K durch Nervenreize aus dem Symplex herausgesprengt wird, kontrahieren sich die Myosinmolekeln und nimmt die Doppelbrechung ab; zugleich werden der Zerfall des Glykogens und damit die Kette der Restitutionsprozesse ausgelöst und erhält das verkürzte Myosinmolekül Adenosintriphosphataseaktivität. Infolgedessen vermischt sich das Material der die Adenosintriphosphorsäure enthaltenden J-Scheiben mit Q und wird Phosphorsäure vom Substrat abgesprengt, welche das Glykogen phosphoryliert. Der damit einsetzende weitere Glykogenzerfall führt entlang einer großen Reihe von Fermentprozessen zur Restitution des initialen Symplex. So werden sämtliche Erscheinungen der Muskelkontraktion einschließlich der Auslösung der Restitution auf denselben Prozeß zurückgeführt; Kontraktion und Restitution beginnen gleichzeitig und durch dieselbe Ursache (K-Aussprengung aus dem Symplex). Wie die Diskussion der neuen Auffassung und früherer Ansichten der Muskelkontraktion erkennen lassen, gehören der Fletcher-Hopkins-Zyklus und die Pasteur-Meyerhof-Reaktion wahrscheinlich zum normalen Geschehen im Muskel. Eine gewisse „Unvollkommenheit" in der Arbeitsweise des Muskels (teilweises Ausschwemmen von Milchsäure und von K) teilt dieser mit andern Organen. —r.

Melchers, G., **Die Darstellung des Nukleoproteids des Kartoffel-Y-Virus.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **61**, 89, 1943.)

Auf Nicotiana glutinosa sind Kartoffel-Y-Virus und ein diesem nahestehendes Virus der Tomate vermehrt worden; die beiden Stämme erweisen sich serologisch als nahe verwandt und haben ergeben: s_{20} $130 \cdot 10^{-13}$ cm/sec . dyn; IEP bei p_H 7; mit Tabakmosaikvirus kein Präzipitat; elektronenmikroskopisch vorwiegend längsaggregierte, dünne Fäden; Absorptionsspektrum im UV. —r.

Ralls, J. O., **Ungleichmäßige Verteilung des Harnstoffs zwischen dem Wasser der Blutzellen und dem des Plasmas.** (J. biol. Chemistry **151**, 529, 1943.)

Die der gewöhnlichen Vorstellung und der leichten Diffundierbarkeit des Harnstoffs widersprechende Feststellung ergibt sich; wenn man den verschiedenen Wassergehalt und Plasma in Rechnung setzt. Im Wasser der Zellen ist über 10 Proz. mehr Harnstoff enthalten. Vielleicht bildet es mit dem Hämoglobin einen nichtdiffundierenden Komplex. R. E. Lg.

Wöhlisch, E., **Das kautschukelastische Bindegewebe des tierischen Körpers als „Gas mit zwei Freiheitsgraden".** (Naturwiss. **32**, 80, 1944.)

Des Verf. statistisch-kinetische Theorie der Kautschukelastizität (siehe auch Kolloid-Z. **104**, 14) unterscheidet sich von der kinetischen Gastheorie dadurch, daß die Gasmolekeln 3, die Fadenmolekeln nur 2 Freiheitsgrade (senkrecht zur Faser- oder Dehnungsrichtung) haben. Das zeigt sich auch am kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der fast genau $^2/_3$ des entsprechenden Wertes der Gase ($^1/_{273}$) darstellt. Thermoelastisch verhält sich das Bindegewebe gewissermaßen wie ein festes Gas mit 2 Freiheitsgraden. —r.

Westphal, O.-Göttingen, **Neuere Ergebnisse der Immunchemie.** (Chemie **57**, 57, 1944.)

Zur Deutung der nichtantigenen Eigenschaft der Gelatine hat man angeführt, daß sie ein Abbauprodukt sei und daß in ihr aromatische Aminosäuren fehlten. Aber es gibt auch Vollproteine wie das Zystin-Albumin von L. F. Hervitt, dem wegen Freiheit von Kohlehydraten die antigene Wirksamkeit fehlt. Da Serum-Globuline immer Kohlehydrate enthalten, kann man ihnen nicht die Antigenität nehmen.

Die Tatsache, daß schwachantigene Stoffe durch Adsorption an anorganische oder organische Kolloide in ihrer antigenen Wirksamkeit erheblich verstärkt werden können, hatte die Vermutung aufkommen lassen, daß es auch eiweißfreie Antigene gäbe. Aber Westphal bestreitet das und führt den ersteren Effekt auf Spuren von verunreinigenden Proteinen zurück.

Die Antigen-Natur des Tabakmosiak-Virus hat nichts mit seinem Nukleinsäuregehalt zu tun. Denn auch nach deren fermentativer Abspaltung bleibt die Antigenität bestehen. R. E. Lg.

Kneip, P.-Graz, **Experimenteller Beitrag zur Frage der Durchlässigkeit der Plazenta für kolloides Thorium (Thorotrast).** (Z. Geburtsh. Gynäkol. **126**, 204, 1944.)

Intravenöse Injektion von Thorotrast bei einem trächtigen Säugetier führt nach der Röntgenaufnahme zu einer Speicherung zuerst in der Leber, dann Milz, schließlich in der Plazenta. In letzterer findet es sich nach Ehrhardt (1932) in den intervillösen Räumen, nicht in den histozytären Elementen. Im Gegensatz zu einer Angabe von Romaniello (1941) erfolgt kein Übertritt durch die Plazenta in die Feten. Dieser Nachweis wurde mit einem auf Radioaktivität ansprechenden Zählrohr geführt.

(Ein färberischer Nachweis in Geweben — auch nach langer Lagerung in Alkohol gelingt nach Kneip mit Thionin. Die auftretende metachromatische Färbung gleicht der, welche Knorpel und Muzin annehmen. Jedoch läßt sie sich nach der Verteilungsart leicht von diesen unterscheiden. Klin. Wsch. **22**, 283, 1943.) R. E. Lg.

v. Kaulla, K. N.-Freiburg, **Zum Kampf gegen die Thrombose.** (Forschg. Fortschr. **20**, 177, 1944.)

Verschluß von Venen (z. B. nach Operation) durch Blutgerinnung in ihnen (Thrombose) oder durch verschlepptes Blutgerinnsel (Embolie) läßt sich vermeiden durch künstliche Verlängerung der Blutgerinnungszeit auf das dreifache. So wirkt intravenöse Injektion des aus Leber oder Lunge gewonnenen Heparins. [Nach K. Klinke ist dieses Kohlehydrat wahrscheinlich wesensgleich mit dem Antiprothrombin, dem man unter physiologischen Bedingungen das Nichtgerinnen des strömenden Blutes zuschreibt.] Durch Veresterung anderer Polysaccharide, gewisser Pektine, Zellulosen usw., bei denen außerdem Gruppen zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit eingeführt werden müssen, synthetisierte man Ersatzstoffe für das schwieriger zu beschaffende Heparin, welche teilweise dieses noch übertreffen. „Ein anderer Weg, in den Gerinnungsvorgang einzugreifen, ist die Anwendung von Chicagoblau oder Benzoechtrosa, die auf das Prothrombin wirken und seine Aktivierung in Thrombin offenbar unmöglich machen." [Das

gleiche nimmt man jedoch auch von Heparin an. Es scheint auf das an Globin adsorbierte Kephalin zu wirken. Ref.] Der Farbstoffcharakter erschwert deren praktische Anwendung.

Auch seltene Erden sind versucht worden. Neodym wirkt länger als Heparin. Aber über seine Ungiftigkeit ist noch nicht entschieden. — In einem Dicumarin ist der erste Stoff gefunden worden, welcher nicht intravenös gegeben werden muß.

Die Blutungstendenz, welche nach Heparin eintritt, kann durch Bluttransfusion und Clupeinsulfat beherrscht werden. Nach den seltenen Erden und Cumarinen haben sich hohe Dosen von Vitamin K bewährt, [welches allerdings die Gerinnung wieder fördert]. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

d) Photographie.

Nissen, H. F., **Zur Elektronenempfindlichkeit verschiedener photographischer Schichten.** (Z. Physik **122**, 573, 1944.)

Die Empfindlichkeit verschiedener Silberbromidschichten nimmt mit der Körnigkeit zu, während die Steilheit der Schwärzungskurve geringer wird. Die untersuchten Platten werden nach einem Gütemaß $G = \frac{\gamma}{K_{ph} \cdot q}$ (K_{ph} = Körnigkeit, die dem Korndurchmesser proportional ist, q = die für die Schwärzung 0,5 erforderliche Energie, γ = die Steilheit der Schwärzungskurve für die gleiche Schwärzung) verglichen. Den Schumann-Platten kann kein bemerkenswerter Vorteil zugesprochen werden.

Weder eine Sensibilisierung, noch eine Desensibilisierung übt auf die Elektronenempfindlichkeit der Schichten einen merklichen Einfluß aus. Somit kann zur Erleichterung der Arbeit in der Dunkelkammer und zur Vermeidung einer Schleierbildung für Elektronenaufnahmen ein desensibilisiertes Aufnahmematerial benutzt werden.

Die Schwärzungskurve eines Filmes besitzt eine etwas geringere Steilheit als die einer Platte. Die Ursachen sind im wesentlichen die schwächere Begußstärke, die stärkere Dampfabgabe im Vakuum und die Erhöhung der Sprödigkeit des Filmes beim Trocknen. Haase.

g) Kautschukchemie.

Schwittmann, A., **Bestimmung der Weg—Zeit-Kurve beim Pressen härtbarer Kunststoffe.** (Kunststoffe **34**, 1, 1944.)

Einleitend wird die Bedeutung der Fließgeschwindigkeit $= \frac{\text{Fließweg}}{\text{Fließzeit}}$ und des exakter definierten Fließvermögens für die Auspressung einer Masse in der Preßform geschildert. Es wird ein kombiniertes Prüfgerät entwickelt zur Bestimmung des Fließweges (bes. des Endfließweges oder der „Steighöhe", d. i. der Weg, den die Masseteilchen zurücklegen, bis sie durch Aushärtung zum Stillstand kommen) und zur Ermittlung der anderen preßtechnischen Eigenschaften. Zwei Abbildungen zeigen das Gerät. Es stellt eine Becherpresse dar, bei der die doppelte Menge Masse eingefüllt wird, wie zur normalen Auspressung des Bechers ausreicht. Aus zwei Nuten wird der überschüssige Anteil gepreßt, dessen Menge von dem Fließvermögen und der Härtungszeit abhängig ist. Als Meßsubstanzen werden Massen mit verschiedener Steighöhe gewählt und ihre Weg—Zeit-Kurven aufgezeigt.

Weitere Abbildungen zeigen die Abhängigkeit der Weg—Zeit-Kurven von Temperatur, Druck, Preßlingsdicke und Zufahrgeschwindigkeit der Presse bei verschieden gut fließenden Massen. Zum Schluß macht Verfasser auf die Wichtigkeit der Weg—Zeit-Kurven für den Presser aufmerksam und zeigt an einem Beispiel, daß die „Fließzahl" eine Masse nicht genügend charakterisiert. H.-J. Orthmann.

Conover, F. S., **Der Einfluß der Schwefelmenge auf die Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 356, 1941.)

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse lassen sich am besten wie folgt zusammenfassen (die jeweiligen Zeilen gehören zueinander!):

Prüfmethode	Beste Mischung
Dehnbarkeit, ungealtert	mittel, normal oder viel Schwefel
Komprimierbarkeit	wenig, normal oder viel Schwefel
Dehnbarkeit, Sauerstoff gealtert	sehr wenig oder wenig Schwefel
Dehnbarkeit, Luftbomben gealtert	Sehr wenig oder wenig Schwefel
Dehnbarkeit, Wärme gealtert	sehr wenig oder wenig Schwefel
Wärmeerzeugung	wenig, mittel oder viel Schwefel
Fade-Ometer	viel Schwefel
Dehnbarkeit bei 100° C	normal oder viel Schwefel
Abreißfestigkeit	mittel Schwefel
Ölbeständigkeit	normal oder viel Schwefel
Biegefestigkeit	viel Schwefel
Kautschuk-Gespinsthaftung	viel Schwefel.

H.-J. Orthmann.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Lauer, C., und W. Mansch-Dresden, **Über eine mikroskopische Beurteilung von Nadelholz-Zellstoffen.** (Zellwolle, Kunstseide **2**, 138, 1944.)

Mikroskopischer Nachweis, besonders im polarisierten Licht, von wesentlichen Strukturänderungen, welche durch einen weitgehenden Aufschluß von Kiefernzellstoff eintreten. An Stelle der geradlinigen Steifheit des Faserbildes sind starke Krümmungen und Erweichungen getreten. In der gewaschenen Faser vorhandene Versteifungen sind zerstört. R. E. Lg.

Schütz, F., und P. Sarten, **Beiträge zur Holzchemie, II.** (Cellulosechem. **22**, 1, 1944.)

Das natürliche Lignin ist ganz anderer Art als das durch chemische Isolierung angeblich rein dargestellte. Eine theoretische Behandlung eines Prolignins wäre also verfrüht. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Kufferath, A., **Neuzeitliche Klär- und Entfärbungsmittel in der Fettindustrie.** (Fette, Seifen **51**, 280, 1944.)

Aktivkohle wird verwandt, um aus gechlortem Gebrauchswasser den Chorüberschuß zu entfernen. — Entfärbt man Paraffin mit pulverförmiger Kohle, so

ist die Kohle schwer restlos aus dem Paraffin zu entfernen. Deshalb ist Schüttfiltration durch Kohle vorzuziehen, wobei die unterste Lage aus Kieselgur besteht. — Gerade die aktivste Kohle läßt sich am schlechtesten von den Verunreinigungen wieder befreien. Es kommt dabei aber auch sehr darauf an, ob es sich um eine physikalische oder um eine Chemosorption handelte. — Zur Regenerierung gebrauchter Schmieröle sind Bleicherden den Kohlen vorzuziehen. — Zur Entfärbung der (in Benzin usw. gelösten) Harze mischt man Bleicherde und Kohle.

R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie

Deuel, H., **Oxydativer Abbau von Pektin in wässeriger Lösung.** (Helv. chim. Acta **26**, 2002, 1943.)

Neben der Kettenlänge bestimmt auch der Veresterungsgrad und die Gegenwart niedermolekularer Elektrolyte den Zähigkeitsgrad hochpolymerer Pektine. H_2O_2 setzt sie irreversibel durch Oxydation herab. Lösliche Ferrosalze aktivieren diese Reaktion. Das gilt auch für Muzin. [Bei Gelatine sind Ferrisalze so wirksam. Ref.] Auch Askorbinsäure wirkt abbauend und auch seine Wirksamkeit wird durch Ferrosalz beschleunigt. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Theilhaber, W., und H. Erlenmeyer, **Über Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler. VI, VII.** (Helv. chim. Acta **27**, 1313 und 1315, 1944.)

Bei schlecht schwimmenden Eisenoxydhydratpräparaten kann die Ausbeute durch Zusatz von Ni^{++} von 26,8 Proz. auf 92 gesteigert, durch Cu^{++} auf 11,2 Proz. gesenkt werden. Unter etwas veränderten Bedingungen wirkt aber Cu^{++} steigernd.

Der flotierte Anteil ist stets heller als der Rückstand. Der Unterschied wird um so größer, je wasserhaltiger der Ausgangsstoff war. R. E. Lg.

Theilhaber, W., und H. Erlenmeyer, **Über Flotationsversuche mit Flußspat.** (Helv. chim. Acta **27**, 1319, 1944.)

Während man mit Oxin als Sammler bei frisch gemahlenem Flußspat eine Ausbeute von 90,7 Proz. erhalten kann, fällt die Ausbeute bei einigen Wochen gelagertem auf 59 Proz. Das wird einer Oberflächenveränderung durch CO_2 zugeschrieben. R. E. Lg.

Theilhaber, W., und H. Erlenmeyer, **Flotationsversuche mit Pegmatit.** (Helv. chim. Acta **27**, 1428, 1944.)

Zur Befreiung von Pegmatit von dunklen oxydischen Mineralien, wie es für die Keramik erwünscht ist, haben sich als Sammler Rindensäuren aus Föhre oder Korkeiche noch besser bewährt als das von G. Gerth 1934 empfohlene ölsaure Natrium.

R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Anonym, **Kunstharze, ihre Herkunft und Bildung. 2. Kasein.** (Plastics **6**, 59, 1942.)

In Fortsetzung der Serie wird die Kaseingewinnung und Weiterverarbeitung geschildert. In einer Tabelle sind die wichtigsten Eigenschaften und gebräuchlichsten Handelsnamen zusammengestellt.

H.-J. Orthmann.

Staudinger, H.-Freiburg, **Über die Formbeständigkeit der Makromoleküle.** (Kunststoffe **33**, 197, 1943.)

Die Arbeit ist die erweiterte Wiedergabe des vom Autor auf der Arbeitssitzung der Arbeitsgruppe: „Physikalische und chemische Bewertung von Kunststoffen" im Dezember 1942 gehaltenen Vortrages. Sämtliche Argumente für die Formbeständigkeit organischer Makromolekeln im festen und flüssigen Zustand werden angeführt. Aus dem Viskositätsverhalten wird auf eine stäbchenförmige Form geschlossen, jedoch ist dieses Stäbchen nicht unelastisch, sondern als „Haar" aufzufassen. H.-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Ausführung qualitativer Analysen. Von Wilhelm Biltz. Neunte Auflage besorgt von Werner Fischer. XII/180 Seiten, mit 14 Figuren und 1 Tafel. (Leipzig 1944, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis geb. RM 9.60.

Die neunte Auflage dieser unübertroffenen, seit einer Generation im Unterricht bewährten Anleitung zur Qualitativen Analyse bedarf als solche fürwahr keiner empfehlenden Besprechung mehr, zumal sie gegenüber der vorangegangenen nur vereinzelte Änderungen und Ergänzungen aufweist. Wichtiger ist, hervorzuheben, daß nach dem Heimgang des Verfassers (1943) die Betreuung des Buches nunmehr sein Schüler und Amtsnachfolger Werner Fischer übernommen hat, dem die Analytische Chemie bereits wertvolle Vervollkommnungen verdankt und der bestens berufen erscheint, das meisterliche kleine Werk im Geiste seines Schöpfers fortzusetzen und auf fortschrittlicher Höhe zu erhalten. Heinrich Menzel.

Botanik II. Botanische Wanderungen. Von Dr. Johannes Richter. (Die Lehrapotheke, Band 6.) 8°. VI, 75 Seiten. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 3.50.

Während in „Botanik I" vom Verfasser an Hand praktischer Beispiele die Physiologie und Anatomie erklärt wird, werden im vorliegenden Buch unter Berücksichtigung der charakteristischen Merkmale der einzelnen Pflanzenfamilien die in pharmazeutischer Hinsicht wichtigsten Pflanzen besprochen. Jede indifferente Beschreibung ist dabei vermieden worden; die Tendenz des Verfassers, wenn irgend angängig, die Ableitung und Erklärung der lateinischen Namen oder Vulgärnamen zu erklären, muß besonders anerkannt werden. H. Wojahn (Jena).

Berichtigungen.

B. Roßmann und E. Kayser: Viskositätsmessung an wässerigen Zucker- und Natriumphosphatlösungen [Kolloid-Z. **106**, 36 (1944)].

Auf Seite 37 unten, letzter Absatz, muß es richtig heißen: Neben der absoluten dynamischen Viskosität wurde auch die relative Viskosität

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_c}{\eta}$$

und die kinematische Zähigkeit

$$\nu = \frac{\eta}{\varrho}$$

sowie die spezifische Viskosität

$$\eta_{spez} = \eta_{rel} - 1$$

berechnet, wobei η die Viskosität des Wassers ist.

A. Matthes:
Zur Theorie des Quellungsvorganges an Gelen [Kolloid-Z. **108**, 79 (1944)].

In Kap. IV einschließlich Fig. 7 muß die Bezeichnung

$$-\frac{p-p_0}{A-A_0}$$

durchweg ersetzt werden durch die andere Bezeichnung

$$-\frac{p-p_0}{X-X_0},$$

wobei gilt

$$X=\frac{A}{p};\quad X_0=\frac{A_0}{p_0}.$$

Manfred v. Ardenne:
Über ein neues Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnet-Objektiv und herabgesetzter thermischer Objektbelastung [Kolloid-Z. **108**, 195 (1944)].

In dieser Arbeit sind durch ein Versehen bei der Drucklegung die der Fig. 7 zugrunde liegenden Annahmen nicht mit zur Veröffentlichung gelangt. Die Annahmen lauteten:

Foliendicke $x = 10^{-5}$ mm

Umgebungstemperatur $t_0 = 20^0$ C

Strahlungszahl $C = 1{,}2 \cdot 10^{-12}\ \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2\, s\, (^0K)^4}$

Wärmeleitzahl $\lambda = 5 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{cal}}{\text{cm}\, s\, ^0K}$.

P. H. Hermans, J. J. Hermans und D. Vermaas:
Über Dichte und Lichtbrechungsvermögen von Zellulosefasern [Kolloid-Z. **109**, 9 (1944)].

In der Tabelle II muß der Teil für native Fasern folgendermaßen heißen:

Tabelle II.
Beobachtete Brechungsindizes $n_\parallel$ und $n_\perp$ verschiedener Zellulosefasern, das Brechungsvermögen n_{iso}, die beobachteten Dichten bei 20° und die daraus berechneten Refraktionen $(n_{iso}-1)/d$.

Faserart	$n_\parallel$	$n_\perp$	n_{iso}	d	$\frac{n_{iso}-1}{d}$
Native Fasern					
Ramie	1,601[5]	1,530[7]	1,554[3]	1,553	0,3568
Ramie merz. ohne Spannung	1,587[3]	1,532[5]	1,550[8]	1,546	0,3563
desgl. wiederorientiert	1,579[3]	1,528[8]	1,545[6]	1,526	0,3573

ferner ist bei den Sedura-Fasern unter b), c) und d) das Wort „Prozent" einzufügen.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 108 und 109*) (1944)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (108 oder 109) an, die zweite die Seitenzahl.

Alexander, P., J. A. Kitchener und H. V. A. Briscoe, Wirkung von Wachsen und anorganischen Pulvern auf den Wasserdurchtritt durch Zelluloidmembranen. R. **109**, 43
Alfeis, M., s. W. Scheele
Althoff, H., Kochsalzquaddelresorptionszeit. R. **109**, 47
Altmann, R. F. A., Analyse der Hevealatex-Proteine: Identifizierung und Eigenschaften der isolierten Erzeugnisse. R. **109**, 48
Ardenne, M. v., Neues Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnet-Objektiv und herabgesetzter thermischer Objektbelastung. O. **108**, 195; **109**, 162
— Auflösungsvermögen photographischer Schichten für Elektronenstrahlung. R. **109**, 115
— Eignung bindemittelarmer Photoschichten in der Elektronen-Ultramikroskopie. R. **109**, 115

Bartels, J., Geophysik. B. **108**, 64
Bavendamm, W., Fortschritte der Holzkonservierung. R. **108**, 271
Bayerle, H., und G. Borger, Verdaulichkeit von Tumorgewebe durch normale Enzyme. R. **109**, 43
Bendel, H. J., s. J. B. A. Stroink
Benedicks, C., und P. Sederholm, Einfluß einer adsorbierten Schicht auf die Kohäsion und Koaleszenz bei flüssigen und festen Körpern. R. **109**, 112
Bergwall, J., s. T. N. Nilsson
Beythien, A., Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. B. **108**, 64
Biltz, W., und W. Fischer, Ausführung qualitativer Analysen. B. **109**, 161
Blank, F., und H. E. Deuel, Einfluß von Heteroauxin auf die Quellung von Membransubstanzen. R. **108**, 60
Blaschke, F., Der übermolekulare Bau der organischen Werkstoffe. R. **109**, 49
Boersch, H., Nebenbilder in elektronenmikroskopischen Abbildungen. R. **109**, 157
Borger, G., s. H. Bayerle
Braß, K., u. W. Schreier, Veränderungen der Baumwollzellulose durch Färbevorgänge. O. **108**, 155

***) Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.**

Brauer, R., Anatomisch-histologische und pathologische Untersuchungen an Zähnen der ersten tertiären Säugetierfauna Deutschlands. R. **109**, 158
Breitenbach, J.W., Polymerisation des Styrols im emulgierten Zustand. O. **109**, 119
Bünning, E., Quantenmechanik und Biologie. R. **109**, 46
Burgeff, H., Problematik der Mykorhiza. R. **109**, 112
Butenandt, A., Die moderne Virusforschung in ihrer Bedeutung für Chemie, Biologie und Medizin. O. **109**, 115

Cada, O., s. G. F. Hüttig
Campbell, J. A., Lungentumoren bei Mäusen. Bildung durch Inhalation von karzinogenen Stoffen und Stauben. R. **109**, 45
Carnap, A., s. E. Husemann
Catch, J. R., A. H. Cook, I. M. Heilbron, C. E. Coulthard, W. F. Short, R. Michaelis, G. Sykes, G. E. H. Skrimshire, A. F. B. Standfast, J. H. Birkinshaw und H. Railstrick, Notatin, eine antibakterielle Glukose-Aerodehydrogenase aus Penicillium notatum Westling. R. **109**, 158
Conover, F. S., Einfluß der Schwefelmenge auf die Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. R. **109**, 160
Cook, A. H., s. J. R. Catch

Damköhler, G., Schalldispersion in schnell reagierenden Systemen. R. **108**, 61
— und H. Theile, Güte der Sorptionsverfahren zur Gastrennung. R. **109**, 113
— — Stofftrennung durch Adsorption aus einem Hilfsgasstrom. R. **109**, 113
Delfsen, J.W. van, Einfluß des Rührens auf das Kremen von Latex. R. **108**, 62
Dessauer, P., s. W. Pauli
Deuel, H., Oxydativer Abbau von Pektin in wässeriger Lösung. R. **109**, 161
— s. a. F. Blank
Diem, M., Schneeforschung. R. **109**, 158
Dieterle, W., Stand der optischen Sensibilisation des Halogensilbers. R. **109**, 115
Dillon, J. H., s. N. J. Street
Dittmar, F., Anfärbereaktionen zur Erkennung der Quellfestausrüstung von regenerierten Zellulosefasern. R. **108**, 270
Dobrowsky, A., Diffusion der durch Elektrolyse entstandenen Massen (Diffusionsgleichungen). O. **109**, 137
Dolmetsch, H., Feinbau der Holzfaser. O. **108**, 183
— E. Franz und E. Correns, Zusammenhänge zwischen morphologischem Bau und Reaktionsweise technischer Zellstoffe. R. **108**, 267
Döring, J., Die sogenannten Involutionsänderungen der Epiphysis cerebri. R. **109**, 47
Dubrisay, R., und M. J. Geoffroy, Benutzung der Kapillaranalyse zur Untersuchung der Veränderung der Fette. R. **109**, 43
Dyckerhoff, H., und I. Torres, Reaktionsmechanismus der Hemmung der Blutgewinnung durch seltene Erden und durch Heparin. R. **109**, 45
— s. a. R. Marx

Eichborn, J.-L. v., Gegenseitiges Haften räumlich nicht mischbarer Stoffe: Haftspuren im Hauchbild und Randlinienhysterese von Wassertropfen auf Quecksilberoberflächen. O. **109**, 62
Elöd, E., und H. Zahn, Einwirkung von Formamid auf Keratine. Superkontraktion. O. **108**, 94
Erbring, H., Lösungszustand der Zellulose. O. **108**, 16
— Couette-Messungen an Viskosen. O. **108**, 152
Erlenmeyer, H., s. W. Theilhaber
Esch, W., s. P. Nowak
Eßbach, H., Die Meningeome. Vom Standpunkt der organoiden Geschwulstbetrachtung. R. **109**, 45
Eucken, A., Lehrbuch der Chemischen Physik. B. **109**, 115
— und K. Schäfer, Kondensierte Phasen und heterogene Systeme. B. **109**, 115
Eysank, E., s. W. Mohr

Feickert, C., s. H. A. Wannow
Feith, F., Wassergehaltsbestimmung in Resolen. R. **109**, 157
— Wassergehalt der Resole und Eigenschaften der daraus gewonnenen Resite. R. **109**, 158
Field, J. E., Ermittlung des Anteils des kristallischen zum amorphen Kautschuk durch Röntgenaufnahmen. R. **108**, 62
Fischer, W., s. W. Biltz
Fleischmann, G., Neue, osmotisch wirksame Salbengrundlage. R. **108**, 271
Fouts, O. R., DK- und Verlustwinkel von Koreosal bei Radiofrequenzen. R. **108**, 63
Franke, E., s. K. Lauer
Franz, E., F. H. Müller und E. Schiebold, Ordnungszustände und molekularer Feinbau bei Fasern, insbesondere bei natürlichen Zellulosefasern. O. **108**, 233
— s. a. H. Dolmetsch
Fremerey, H., s. Th. Wieland
Fresen, O., Lymphgefäßsystem der menschlichen Niere, zugleich Wesen der Amyloidnephrose. R. **108**, 63
Fresenius, R., und A. Gehring, Einführung in die qualitative chemische Analyse. B. **108**, 64
Freytag, H., Gestalt und Gestaltswandel von Stoffen im glasigen Zustand, besonders der Glasfaden. O. **108**, 208
Frey-Wyssling, A., Berechnung des Orientierungsgrades von Gelen aus Refraktionsmessungen. R. **108**, 59
— Formdoppelbrechung. R. **108**, 268
— Doppelbrechung und Dichroismus als Maß der Nukleinsäure-Orientierung in Chromosomen. R. **109**, 46
— und E. Häusermann, Auskleidung der Mesophyllinterzellularen. R. **108**, 59
Friedrich, I., s. W. Scheele
Friedrich-Freksa, H., O. Kratky und A. Sekora, Auftreten neuer Röntgeninterferenzen bei Einlagerung von Jod in Seidenfibrin vom Bombyxmori-Typ. R. **109**, 46
Fröhlich, P., und H. Mischung, Gelatine-Farbstoffphosphore. O. **108**, 30
Fuchshuber, H., Anorganische „Tierformen". O. **109**, 37
Fulton, R.W., Verhalten der Virusarten in Pflanzenwurzeln. R. **108**, 59

Gardner, Th. S., Kohlehydratbildung in der Natur. R. **109**, 46
Gauditz, I. L., und R. Ramsauer, Einfluß organischer Stoffe und organischer Zweistoffgemische auf die Grenzflächenreibung. O. **109**, 123
Gehring, A., s. R. Fresenius
Gemsch, N., Vergleichende Untersuchungen über Membranfärbungen und Membranfarbstoffe in den Gattungen Gloeocapsa Kuetz. und Scytonema Ag. R. **108**, 61

Geoffroy, M. J., s. R. Dubrisay
Glaser, W., Bildentstehung und Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops vom Standpunkt der Wellenmechanik. R. **109**, 157
Graser, E., Intravenöse Immunisierung von Kaninchen gegen Diphtherietoxin mit hochaktivem Impfstoff. R. **109**, 44
Grau, R., und E. Kostenbader, Fleischtrocknung. R. **109**, 48
Günther, F., Abmessungen und Raumgruppe des Elementarkörpers der monomeren ε-Aminokapronsäure. O. **108**, 192
— T., s. J. A. Hedvall

Haedicke, M., s. Th. Lieser
Haenel, I., s. H. Staudinger
Hahn, L., und G. Hevesy, Stärke des Eindringens von Ionen in Erythrozyten. R. **108**, 59
Hansen, R., s. K. Lauer
Häusermann, E., s. A. Frey-Wyssling
Hedvall, J. A., und T. Günther, Einfluß der Gegenwart von Gasen bei der Darstellung von Eisen(III)oxyd auf dessen Oberflächenentwicklung und Adsorptionskapazität. R. **108**, 59
— und S. Nord, Photoadsorptionseffekte im System Pigment—Flüssige Phase. R. **108**, 59
Heinlein, H., s. J. Korth
Heisenberg, W., Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. B. **109**, 116
Hermans, P. H., Analogie zwischen dem Deformationsmechanismus der Zellulose und des Kautschuks. R. **108**, 62
— Naßfestigkeit regenerierter Zellulosefasern. O. **108**, 177
— Zusammenhang zwischen Knickbruchfestigkeit und Spiralstruktur bei Zellulosefasern. O. **108**, 180
— J. J. Hermans und D. Vermaas, Dichte und Lichtbrechungsvermögen von Zellulosefasern. O. **109**, 9, 162
— — — Studien im System Zellulose—Wasser: Die optischen Eigenschaften der Zellulosefasern in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt. O. **109**, 86
— und D. Vermaas, Eindringungsgeschwindigkeit von Wasser und Glyzerin in Zellulosefäden. O. **109**, 5
Heß, K., und H. Kießig, Langperiodeninterferenzen und mizellarer Fasereinbau bei vollsynthetischen Fasern (Polyamide und Polyester). R. **108**, 268
— s. a. E. Steurer
Hevesy, G., s. L. Hahn
Hingst, G., s. Th. Kleinert
Hoffmann, H., Festigkeitsänderungen von Baumwoll-Einzelfasern im Verlauf des Viskoseprozesses. R. **108**, 267
Holdheide, W., Rindenanatomische Untersuchungen. R. **108**, 269
Holz, G., s. G.-M. Schwab
Hoppe, W., Beziehungen zwischen Struktur und Lichtabsorption der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisozyaninreihe. O. **109**, 21
— Röntgenuntersuchungen zur Struktur der reversiblen Polymerisate aus der Pseudosiozyaninreihe. O. **109**, 27
Houwink, R., Grundriß der Kunststofftechnologie. B. **108**, 272
Huber, B., Deckung des Gerbstoffbedarfs im Kriege. R. **108**, 270
— O., „Gesalzene" Straßen. R. **109**, 44
Husemann, E., Übermikroskopische Untersuchungen an hydrolytisch abgebauten Fasern. R. **108**, 271
Husemann, E., und A. Carnap, Übermikroskopische Untersuchungen an gemahlenen Zellulosefasern. R. **108**, 267
Hüttig, G. F., und O. Cada, Thermische Zersetzung von Alkoholdämpfen, welche von Aluminiumoxydhydraten verschiedener Vorbehandlung katalysiert wird. — „Weichensteller-Effekt." O. **109**, 1

Jaeger, H., Doppelbrechung des Bindegewebes des menschlichen Organismus. R. **108**, 268
Jayme, G., Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen. R. **108**, 270
— und J. Wellm, Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades: Hochviskose Zellulosen und ungebleichte Zellstoffe. O. **108**, 20
Jeanloz, H., s. K. H. Meyer
Jordan, P., Eiweiß-Autokatalyse. R. **108**, 269
Jung, K. Ph., Reaktionsweise der Na-Cell-I mit Schwefelkohlenstoff. O. **108**, 120

Karsten, E., Sikkativierung und Wetterbeständigkeit von Alkylharzfarben. R. **109**, 49
Kaulla, K. N. v., Kampf gegen die Thrombose. R. **109**, 159
Kießig, H., s. K. Heß
Kimmich, E. G., Verhalten des Kautschuks unter Druck. R. **108**, 62
Kinder, E., Jochlinsen-Kombinations-Übermikroskop für Durchstrahlungs- und Selbststrahlungsaufnahmen. R. **109**, 157
Kirwald, E., Bekämpfung des Bodenabtrags und Regelung des Wasserhaushaltes in Gebirgen. R. **109**, 44
Kitchener, J. A., s. P. Alexander
Kleinert, Th., G. Hingst und V. Mößmer, Faserzellulosen: Aufbau und Heterogenitäten nativer Zellulosefasern. O. **108**, 144
— — und I. Simmler, Faserzellulosen: Zusammenhänge von Eigenschaften von Holzzellstoffen und deren Verhalten in der Viskoseherstellung. O. **108**, 137
Klenk, E., Faserschädigungen beim Bleichen. O. **108**, 10
Kling, W., E. Langer und I. Haußner, Der Waschvorgang. R. **108**, 265
Klinge, F., Pathologische Anatomie und Histologie des Rheumatismus. R. **108**, 60
Kneip, P., Experimenteller Beitrag zur Frage der Durchlässigkeit der Plazenta für kolloides Thorium. R. **109**, 159
Koch, P.-A., Textile Glasfäden. O. **108**, 225
Korth, J., und H. Heinlein, Funktionelle und morphologische Untersuchungen über die Wirkung kolloider Blutersatzmittel, insbesondere des Peristons. R. **109**, 114
Kostenbader, E., s. R. Grau
Krannich, W., Kunststoffe im technischen Korrosionsschutz. B. **109**, 50
Krastanow, L., Klärung des Problems der atmosphärischen Eisbildung. R. **109**, 44
Kratky, O., und A. Sekora, „Kautschukeffekt" bei Hydratzellulose. O. **108**, 169
— s. a. H. Friedrich-Freksa
Krogh, A., Austausch von Ionen zwischen Zellen und extrazellulärer Flüssigkeit. R. **108**, 269
Kubelka, P., und R. Proksch, Neue Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Kristallen. O. **109**, 79
— — Die Unterkühlung von Wasser in Kieselsäuregel. O. **109**, 117

Kufferath, A., Neuzeitliche Klär- und Entfärbungsmittel in der Fettindustrie. R. **109**, 160
Kuhn, A., Kolloidchemisches Taschenbuch. B. **108**, 272

Laatsch, W., Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden. B. **109**, 116
Lamm, O., Diffusions- und Sedimentationsuntersuchungen über den Lösungszustand einiger anorganischer Säuren. R. **109**, 113
Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. B. **109**, 50
Langer, E., s. W. Kling
Langhe, J. E. de, Theorie des latenten Bildes und Herscheleffekt. R. **109**, 115
Lauer, C., und W. Mansch, Eine mikroskopische Beurteilung von Nadelholz-Zellstoffen. R. **109**, 160
— K., Zellulosefasern: Naßeigenschaften. O. **109**, 144
— R. Hansen und E. Franke, Vorreife von Alkalizellulosen. O. **108**, 113
Lehmann, E., Neue Reaktionen der tierischen Faser. O. **108**, 7
Lennartz, Th., s. Th. Wagner-Jauregg
Liesegang, R. E., Luminiszenz des Primulins in der histologischen Technik. R. **108**, 63
— Kapillarerscheinungen mit Säurefuchsin. O. **109**, 16
— Kobaltchromat-Bänderung. O. **109**, 19
— Thixotropie und Altern. Z. **109**, 156
Lieser, Th., und M. Haedicke, Kohlenhydrate: Die übermolekulare Konstitution der Zellulose. O. **108**, 125
Löbering, J., Kriegsaufgaben der Kunstfaserforschung. O. **108**, 1
Longman, S., Vistanex Polybuten-Kautschuk-Mischungen. R. **108**, 62
Lottermoser, A., Kurze Einführung in die Kolloidchemie. B. **109**, 116
Loury, M., Chromatographisches Verfahren zur Untersuchung von Palmölen. R. **109**, 43

Mannes, L., Nebenprodukte der Paraffinoxydation. R. **109**, 48
Mansch, W., s. C. Lauer
Mark, H., Anwendungen der Kinetik auf das Verhalten langkettiger Molekeln. R. **108**, 63
Marschall, A., und H. Stauch, Chemie der Zellulose. O. **108**, 131
Marx, R., und H. Dyckerhoff, Gerinnungsaktive Substanzen. R. **109**, 45
Matthes, A., Gelstruktur künstlicher Fasern aus regenerierter Zellulose. Theorie des Quellungsvorganges an Gelen. O. **108**, 79; **109**, 162
— Grundlagen einer viskosimetrischen Polymerisationsbestimmung und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung. R. **108**, 271
Melchers, G., Darstellung des Nukleoproteids des Kartoffel-Y-Virus. R. **109**, 159
Meyer, K. H., und H. Jeanloz, Stärke: Das Glykogen des nativen Muskels. R. **109**, 46
Mischung, H., s. P. Fröhlich
Mohr, W., und E. Eysank, Mikroskopische Prüfung der Wasserverteilung in der Butter, insbesondere der nach dem Zentrifugierverfahren (Alpha-Verfahren) hergestellten Butter. R. **109**, 49
Mommaerts, W., Abmessungen und innerer Aufbau gelöster Myosinteilchen. R. **109**, 46
Mosimann, H., und R. Signer, Einfluß des hydrostatischen Drucks auf die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge. R. **109**, 114
Mößmer, V., s. Th. Kleinert
Mottram, J. C., s. F. Weigert
Müller, A., Mechanik der Flüssigkeiten, insbesondere die Hämodynamik: Strömen in Röhren. R. **109**, 44
— F., und T. Sunde, Technische Herstellung von Siliziumkarbid. R. **109**, 113
— F. Horst, Assoziationstypen bei Hochpolymeren und ihre Beziehungen zu den physikalischen Eigenschaften. O. **108**, 66
— s. a. Franz-Müller-Schiebold
— H. O., Einrichtung zur genauen Exponierung übermikroskopischer Aufnahmen. O. **109**, 152
Münch, E., Durchlässigkeit der Siebröhren für Druckströmungen. R. **108**, 60

Neugebauer, Th., Berechnung von Form und Größe der Molekülschwärme in Flüssigkeiten aus den Daten der Lichtzerstreuung. R. **109**, 112
Nilsson, T. N., und J. Bergwall, Bestimmung der Fettdichtigkeit des Papiers. R. **108**, 270
Nissen, H. F., Elektronenempfindlichkeit verschiedener photographischer Schichten. R. **109**, 160
Nitschke, G., Verbesserung der Waschechtheit substantiver und saurer Färbungen durch wasserabstoßende Ausrüstung. R. **108**, 62
Noll, A., Apparat zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit. R. **109**, 44
Nord, S., s. J. A. Hedvall
Nowak, P., Maßanalytische Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Kunststoffen. R. **109**, 158
— und W. Esch, Prüfverfahren für Kunststoff-Rohstoffe und -Fertigerzeugnisse. R. **108**, 63

Obladen, A., Farben für das Baugewerbe. R. **109**, 48
Östergren, G., Colchicinmitose, Chromosomenkontraktion, Narkose und Proteinkettenfaltung. R. **108**, 61
— Eine wirksame Chemikalie zur Erzeugung klebriger Chromosomen. R. **108**, 61
Ott, H., Röntgenuntersuchungen an normalen primären Alkoholen mit langen Kohlenstoffketten. R. **108**, 268

Pabst, F., und R. Vieweg, Kunststoffe. B. **108**, 272
Pauli, W., und P. Dessauer, Allgemeine Chemie der Kolloid—Kolloid-Reaktionen. R. **108**, 60
— E. Russer und P. Balog, Aufbau und zeitliche Reaktionen eines hochgereinigten Schwefels. R. **109**, 43
— und L. Sternbach, Elektrochemie des Agarsols. R. **109**, 112
Pavelka, F., Die Aluminium-Deckschicht: Adsorption von Cl'-Ionen an der Aluminiumdeckschicht und deren Wirkung. O. **109**, 145
Peterlin, A., Kinematische Theorie der akustischen Doppelbrechung in niedermolekularen Flüssigkeiten. R. **109**, 156
— Die Form von Fadenmolekülen in verdünnter Lösung. R. **109**, 157
— und M. Samec, Nachweis der Strömungsdoppelbrechung von Stärkesubstanzen. O. **109**, 96
Pickett, F. N., Destillationserzeugnisse aus Abfallkautschuk. R. **108**, 62
Pohlman, R., und C. Wolpers, Verhalten histologischer Suspensionen im Ultraschallfeld. O. **109**, 106
Procopiu, S., Longitudinale Depolarisation des Lichtes durch kristalline Flüssigkeiten und durch die weichen Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur. O. **109**, 90
Longitudinale Depolarisation durch eine Stärkesuspension. O. **109**, 95
Prokscha, R., s. P. Kubelka

Ralls, J. O., Ungleichmäßige Verteilung des Harnstoffs zwischen dem Wasser der Blutzellen und dem des Plasmas. R. **109**, 159
Ramsauer, R., s. I. L. Gauditz
Reumuth, H., Mikroskopische Beiträge zum Flokkenbastproblem. R. **108**, 58
— W., Mikrophotographie mit Licht und Elektronenmikroskopie auf dem Gebiete der Wollfaserforschung. R. **109**, 156
Richter, J., Botanik: Botanische Wanderungen. (Die Lehrapotheke.) B. **109**, 161
Rueß, G., Objekterwärmung im Siemens-Elektronenübermikroskop. O. **109**, 159
Runkel, R., Wesen, Ziele und Aufgaben der Zellwandforschung. R. **108**, 265
— Zellwandforschung unter dem Blickpunkte des technischen Einsatzes. R. **108**, 265
— Baumechanik der Zellgewebe und Membranen verholzter Pflanzen und ihre Bedeutung für die Eigenschaften künstlicher Zellwandgefüge. R. **108**, 266
Russer, E., s. W. Pauli

Sager, Th. P., Wasserstoffdurchlässigkeit elastischer Kunststoffe. R. **108**, 63
Samec, M., s. A. Peterlin
Sarten, P., s. F. Schütz
Schäfer, K., s. A. Eucken
Scheele, W., M. Alfeis und I. Friedrich, Rheometrie organischer Gläser: Die Rheometrie als Methode zur Erkennung der Wirkungsweise von Weichmachungsmitteln. O. **108**, 44
Schiebold, E., Struktur der Zellulose. O. **108**, 248
— s. a. E. Franz
Schopfer, W. H., Wachstumsfaktoren für Rhizopus suinus. Bestimmung und Relativität der Synthesekräfte. R. **109**, 46
Schramm, G., Periodische Fällungen in nativen und regenerierten Zellulosefasern. O. **108**, 166
Schreier, W., s. K. Braß
Schulz, G. V., Vergleichende Betrachtungen über osmotische Messungen und solche mit der Gleichgewichtsultrazentrifuge an Nitrozellulosen. R. **108**, 269
— Bemerkungen zu der Arbeit von Wo. Ostwald: „Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, insbesondere in Lösungen eukolloider Stoffe." O. **109**, 39
— Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Diffusionskonstante und den mit der Ultrazentrifuge ermittelten Größen bei Nichtzutreffen der Grenzgesetze für verdünnte Lösungen. R. **109**, 43
Schumann, A., Kolloidtechnik in der Töpferkunst der Antike. R. **109**, 47
Schütz, F., und P. Sarten, Holzchemie. R. **109**, 60
— K., Landwirtschaftliche Schädlingsbekämpfung durch Schaumnebel. R. **109**, 48
Schwab, G.-M., und G. Holz, Elektronenkonzentration, Gitterauflockerung und Katalyse. R. **109**, 156
— und E. Schwab-Agallidis, Gibt es gekoppelte Gas—Festkörper-Katalysen? O. **109**, 99
Schwabe, K., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Sulfitablauge. R. **108**, 270
Schwittmann, A., Bestimmung der Weg—Zeit-Kurve beim Pressen härtbarer Kunststoffe. R. **109**, 160
Sears, W. C., Ultrarotspektrum von Kautschuk und Hochpolymeren. R. **109**, 48
Sederholm, P., s. C. Benedicks
Seitz, W., Verschiedenartige Fällbarkeit einzelner Serumeiweiße durch Germanin und ihre diagnostische Bedeutung. R. **109**, 47
Sekora, A., s. O. Kratky
Sieber, R., Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden in der Zellstoff- und Papierindustrie. B. **109**, 49
Siedler, Ph., Erzflotation. R. **109**, 47
Signer, R., s. H. Mosimann
Simmler, I., s. Th. Kleinert
Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. B. **109**, 51
Skaupy, F., Frühzeit der Metallkeramik. O. **109**, 41
Smethurst, P. C., Druckstöcke aus lichtempfindlichen Kunstharzen. R. **109**, 49
Stauch, H., s. A. Marschall
Staudinger, H., Formbeständigkeit der Makromoleküle. R. **109**, 161
— und I. Haenel, Molekulargewichtsbestimmung an Glykogen durch Anwendung des Rayleighschen Gesetzes. R. **108**, 269
Sternbach, L., s. W. Pauli
Steurer, E., und K. Heß, Vorgänge bei der Verformung und dem mechanochemischen Abbau hochpolymerer Stoffe durch Schwingmahlung. R. **108**, 271
Stock, A., Quecksilbergehalt des menschlichen Organismus. R. **109**, 114
— E., Anstrichschäden. Insbesondere Ausblühungen auf Mauerwerk sowie deren Ursache und Bekämpfung. R. **109**, 114
Stoll, R., Kelheimer Hohlfaser. R. **108**, 268
Street, N. J., und J. H. Dillon, Physikalische Eigenschaften von Kunstkautschuk. R. **108**, 62
Stroink, J. B. A., H. J. Bendel und D. A. Beerens, Flockenbastfrage. R. **108**, 270
Strugger, S., Der aufsteigende Saftstrom in der Pflanze. R. **108**, 60
Stuart, H., Modellversuche an Fadenmolekülen. R. **108**, 269
Sunde, T., s. F. Müller

Theile, H., s. G. Damköhler
Theilhaber, W., und H. Erlenmeyer, Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler. R. **109**, 161
— — Flotationsversuche mit Flußspat; mit Pegmatit. R. **109**, 161
Torres, I., s. H. Dyckerhoff
Trendelenburg, W., Ordnende Farbenlehre. R. **109**, 46

Vermaas D., s. P. H. Hermans
Verzár, F., Theorie der Muskelkontraktion. R. **109**, 158
Vieweg, R., s. F. Pabst
Vincenne, H., Pieseolithe von magnetischem Eisen aus Mexiko. R. **109**, 44
Vogel, R. E., Ursprung und Verwendung von Lackrohstoffen. R. **109**, 49

Waeser, B., Entwicklung der Knetpumpe. R. **109**, 43
— Die Patentlage auf dem Metallpulvergebiet. P. B. **109**, 52
Wagner, H., Viskosität und Stabilität anstrichtechnischer Emulsionen. R. **108**, 270
Wagner-Jauregg, Th., und Th. Lennartz, Polymerisation des Isoprens durch Bleicherden. Darstellung eines aliphatischen Diisoprens. R. **108**, 64
Waniek, H., Silikoseähnliche Lungenbilder bei Gas(Autogen)-Schweißern. R. **109**, 47
Wannow, H. A., und C. Feickert, Kettenlängenverteilung der luft- und chemischgereiften Alkalizellulosen. O. **108**, 103

Weigert, F., und J. C. Mottram, Zwischenstadien des Benzpyrens beim Stoffwechsel in der Maus. R. **109**, 43
Wellm, J., s. G. Jayme
Wergin, W., Feinbau der Zellulose höherer Pflanzen. R. **109**, 266
Westphal, O., Neuere Ergebnisse der Immunchemie. R. **109**, 159
Wettstein, F. v., Oenothera — ein klassisches Objekt der Vererbungsforschung. R. **109**, 46
White, J. F., und I. V. Wilson, Silika-Aerogel als Mattierungsmittel. R. **109**, 47
Wieland, Th., und H. Fremerey, Trennung der neutralen Aminosäuren über die Kupferkomplexe durch Verteilungschromatographie. R. **108**, 59
Wieler, A., Membranstrukturen. R. **109**, 46
Wilson, J. V., s. J. F. White
Wirz, F. G. M., Entfaltung des Vollkornbrotgedankens in und außer Deutschland. R. **109**, 48
Wöhlisch, E., Das kautschukelastische Bindegewebe des tierischen Körpers als „Gas mit zwei Freiheitsgraden". R. **109**, 159
Wolpers, C., Querstreifung der kollagenen Bindegewebsfibrille. R. **108**, 267
— s. a. R. Pohlman
Wood, L. A., Optische Eigenschaften des Kautschuks. R. **108**, 62
Wuhrmann, F., s. Ch. Wunderly
Wultsch, F., Polymerisationsgradabnahme der Zellulose während der Sulfitzellstoffkochung. R. **108**, 270
Wunderly, Ch., und F. Wuhrmann, Reaktionsmechanismus der Blutkörperchensenkung und Plasmamodelle. R. **108**, 61

Zahn, H., s. E. Elöd
Ziegenspeck, H., Lebensgeschichtliche Entstehung der Sodaböden. R. **108**, 59

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 108 und 109*) (1944)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, N. = Notizen, P. B. = Patentbesprechung, S.-R. = Sammelreferat.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (108 oder 109) an, die zweite die Seitenzahl.

Adsorbierte Schicht, Einfluß auf Kohäsion und Koalaszenz bei flüssigen und festen Körpern, Benedicks u. a. R. **109**, 112
Adsorption aus einem Hilfsgasstrom zur Stofftrennung, Damköhler u. a. R. **109**, 113
— Photoadsorptionseffekte im System Pigment—Flüssige Phase, Hedvall u. a. R. **108**, 59
— von Cl′-Ionen an der Aluminiumdeckschicht und deren Wirkung, Pavelka. O. **109**, 145
Agarsol, Elektrochemie, Pauli u. a. R. **109**, 112
Alkalizellulosen, luft- und chemischgereifte, Kettenlängenverteilung, Wannow und Feickert. O. **108**, 103
— Vorreife, Lauer, Hansen und Franke. O. **108**, 113
Alkoholdämpfe, thermische Zersetzung, katalysiert von Aluminiumoxydhydraten verschiedener Vorbehandlung. — „Weichensteller-Effekt", Hüttig und Cada. O. **109**, 1
Alkohole, normale primäre, mit langen Kohlenstoffketten, Röntgenuntersuchungen, Ott. R. **108**, 268
Alkydharzfarben, Sikkativierung und Wetterbeständigkeit, Karsten. R. **109**, 49
Aluminium-Deckschicht: Adsorption von Cl′-Ionen und deren Wirkung, Pavelka. O. **109**, 145
Aluminiumhydroxyd, Bildungsform, Fuchshuber. O. **109**, 37
ε-Aminokapronsäure, monomere, Abmessungen und Raumgruppe des Elementarkörpers, Günther. O. **108**, 192
Aminosäuren, neutrale, Trennung über die Kupferkomplexe durch Verteilungschromatographie, Wieland u. a. R. **108**, 59
Analyse, chemische qualitative, Einführung, Fresenius u. a. B. **108**, 64
— Trennung der neutralen Aminosäuren über die Kupferkomplexe durch Verteilungschromatographie, Wieland u. a. R. **108**, 59
Analysen, qualitative, Ausführung, Biltz. B. **109**, 161
Anstriche. Viskosität und Stabilität anstrichtechnischer Emulsionen, Wagner. R. **108**, 270
Anstrichschäden. Ausblühungen auf Mauerwerk sowie deren Ursache und Bekämpfung, Stock. R. **109**, 114
Apparat zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit, Noll. R. **109**, 44
Assoziationstypen, hochpolymere, Müller. O. **108**, 66
Ausblühungen auf Mauerwerk sowie deren Ursache und Bekämpfung, Stock. R. **109**, 114

Bast. Flockenbastfrage, Stroink u. a. R. **108**, 270
— mikroskopische Beiträge zum Flockenbastproblem, Reumuth. O. **108**, 58
Baugewerbe, Farben, Obladen. R. **109**, 48
Baumwolleinzelfasern, Festigkeitsänderungen im Verlauf des Viskoseprozesses, Hoffmann. R. **108**, 267
Baumwollzellulose, Veränderungen durch Färbevorgänge, Braß und Schreier. O. **108**, 155
Benzpyren, Zwischenstadien beim Stoffwechsel in der Maus, Weigert. R. **109**, 43
Bild, latentes, Theorie und Herscheleffekt, de Langhe. R. **109**, 115
Bindegewebe des menschlichen Organismus, Doppelbrechung, Jaeger. R. **108**, 268
— kautschukelastisches, des tierischen Körpers als „Gas mit zwei Freiheitsgraden", Wöhlisch. R. **109**, 159
Bindegewebsfibrille, kollagene, Querstreifung, Wolpers. R. **108**, 267
Biologie und Quantenmechanik, Bünning. R. **109**, 46
Bleichen, Ursache von Faserschädigungen, Klenk. O. **108**, 10
Blutersatzmittel, kolloide, funktionelle und morphologische Untersuchungen über ihre Wirkung, besonders das Periston, Korth u. a. R. **109**, 114

*) **Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.**

Blutgerinnung, Reaktionsmechanismus seiner Hemmung durch seltene Erden und durch Heparin, Dyckerhoff u. a. R. **109**, 45
Blutkörperchensenkung, Reaktionsmechanismus, und Plasmamodell, Wunderly u. a. R. **108**, 61
Boden. Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden, Laatsch. B. **109**, 116
— Lebensgeschichtliche Entstehung der Sodaböden Ziegenspeck. R. **108**, 59
Bodenabtrag, Bekämpfung und Regelung des Wasserhaushaltes in Gebirgen, Kirwald. R. **109**, 44
Botanik: Botanische Wanderungen, Richter. B. **109**, 161
Brot. Entfaltung des Vollkornbrotgedankens in und außer Deutschland, Wirz. R. **109**, 48
Butter, insbesondere die nach dem Zentrifugierverfahren (Alfa-Verfahren) hergestellte, mikroskopische Prüfung der Wasserverteilung, Mohr u. a. R. **109**, 49

Chemie, organische, Lehrbuch, Langenbeck. B. **109**, 50
Chromosomen, Doppelbrechung und Dichroismus als Maß der Nukleinsäure-Orientierung, Frey-Wyssling. R. **109**, 46
— klebrige, eine wirksame Chemikalie zu ihrer Erzeugung, Östergren. R. **108**, 61
Colchicinmitose, Chromosomenkontraktion, Narkose und Proteinkettenfaltung, Östrergren. R. **108**, 61

Depolarisation, longitudinale, des Lichtes durch kristalline Flüssigkeiten und durch weiche Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur, Procopiu. O. **109**, 90
— durch eine Stärkesuspension, Procopiu. O. **109**, 95
Destillationserzeugnisse aus Abfallkautschuk, Pickett. R. **108**, 62
Diffusion der durch Elektrolyse entstandenen Massen. (Diffusionsgleichungen.) Dobrowsky. O. **109**, 137
Diffusions- und Sedimentationsuntersuchungen über den Lösungszustand anorganischer Säuren, Lamm. R. **109**, 113
Diphtherie. Intravenöse Immunisierung von Kaninchen gegen Diphtherietoxin mit hochaktivem Impfstoff, Graser. R. **109**, 44
Doppelbrechung, akustische, in niedermolekularen Flüssigkeiten, kinematische Theorie, Peterlin. R. **109**, 156
Druckstöcke aus lichtempfindlichen Kunstharzen, Smethurst. R. **109** 49

Eisbildung, atmosphärische, Krastanow. R. **109**, 44
Eisen(III)oxyd, Einfluß der Gegenwart von Gasen bei der Darstellung auf Oberflächenentwicklung und Adsorptionskapazität, Hedvall u. a. R. **108**, 59
Eiweiß-Autokatalyse, Jordan. R. **108**, 269
Elektrolyse, Diffusion der dabei entstehenden Massen (Diffusionsgleichungen), Dobrowsky. O. **109**, 137
Elektronenkonzentration, Gitterauflockerung und Katalyse, Schwab u. a. R. **109**, 156
Elektronenmikroskop, Bildentstehung und Auflösungsvermögen vom Standpunkt der Wellenmechanik, Glaser. R. **109**, 157
— Das Jochlinsen-Kombinations-Übermikroskop für Durchstrahlungs- und Selbststrahlungsaufnahmen, Kinder. R. **109**, 157
Elektronenmikroskop. Ein neues Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnet-Objektiv und herabgesetzter thermischer Objektbelastung, v. Ardenne. O. **108**, 195; **109**, 162
— Einrichtung zur genauen Exponierung übermikroskopischer Aufnahmen, Müller. O. **109**, 152
— Nebenbilder der Abbildungen, Boersch. R. **109**, 157
— s. a. Übermikroskop
Elektronenmikroskopie und Mikrophotographie mit Licht auf dem Gebiete der Wollfaser-Forschung, Reumuth. R. **109**, 156
Elektronenstrahlung, Auflösungsvermögen photographischer Schichten, v. Ardenne. R. **109**, 115
Elektronenübermikroskop von Siemens, Objekterwärmung, Rueß. O. **109**, 149
Elektronen-Übermikroskopie, Eignung bindemittelarmer Photoschichten, v. Ardenne. R. **109**, 115
Epiphysis cerebri, Involutionsänderungen, Döring. R. **109**, 47
Erythrozyten, Stärke des Eindringens von Ionen, Hahn u. a. R. **108**, 59

Fadenmoleküle, Form in verdünnter Lösung, Peterlin. R. **109**, 157
— Modellversuche, Stuart. R. **108**, 269
Farben für das Baugewerbe, Obladen. R. **109**, 48
— Sikkativierung und Wetterbeständigkeit von Alkydharzfarben, Karsten. R. **109**, 49
Farbenlehre, ordnende, Trendelenburg. R. **109**, 46
Färbevorgänge, Ursache von Veränderungen der Baumwollzellulose, Braß und Schreier. O. **108**, 155
Farbstoffe und Färbungen von Membranen zweier Gloeocapsa-Arten, Gemsch. R. **108**, 61
Färbungen, substantive und saure, Verbesserung der Waschechtheit durch wasserabstoßende Ausrüstung, Nitschke. R. **108**, 62
Fasern, hydrolytisch abgebaute, übermikroskopische Untersuchungen, Husemann. R. **108**, 271
— Ordnungszustände und molekularer Feinbau, insbesondere bei natürlichen Zellulosefasern, Franz, Müller und Schiebold. O. **108**, 233
— tierische, neue Reaktionen, Lehmann. O. **108**, 6
— vollsynthetische, Langperiodeninterferenzen und mizellarer Feinbau (Polyamide und Polyester), Heß u. a. R. **108**, 268
— zellulosehaltige in Emulsion, Xanthogenierung zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades: Hochviskose Zellulosen und ungebleichte Zellstoffe, Jayme und Wellm. O. **108**, 20
— s. a. Hohlfaser; Kunstfaser
Faserschädigungen beim Bleichen, Klenk. O. **108**, 10
Faserzellulosen: Zusammenhänge von Eigenschaften von Holzzellstoffen und deren Verhalten in der Viskoseherstellung, Kleinert, Hingst und Simmler. O. **108**, 137; Aufbau und Heterogenitäten nativer Zellulosefasern, Kleinert, Hingst und Mößmer. O. **108**, 144
Fette, Benutzung der Kapillaranalyse zur Untersuchung ihrer Veränderung, Dubrisay u. a. R. **109**, 43
Fettindustrie, neuzeitliche Klär- und Entfärbungsmittel, Kufferath. R. **109**, 150
Fleischtrocknung, Grau u. a. R. **109**, 48
Flotation von Erz, Siedler. R. **109**, 47
Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler, Theilhaber u. a. R. **109**, 160
— mit Flußspat; mit Pegmatit, Theilhaber u. a. R. **109**, 161

Flüssigkeiten, Berechnung von Form und Größe der Molekülschwärme aus den Daten der Lichtzerstreuung, Neugebauer. R. **109**, 112
— Mechanik, insbesondere die Hämodynamik: Strömen in Röhren, Müller. R. **109**, 44
Formdoppelbrechung, Frey-Wyssling. R. **108**, 268

Gastrennung, Güte der Sorptionsverfahren, Damköhler u. a. R. **108**, 113
Gelatine-Farbstoffphosphore, Fröhlich und Mischung. O. **108**, 30
Gele, Berechnung des Orientierungsgrades aus Refraktionsmessungen, Frey-Wyssling. O. **108**, 59
— Theorie des Quellungsvorganges, Matthes. O. **108**, 79; **109**, 162
Geophysik, Bartels. B. **108**, 64
Gerbstoffbedarf, Deckung im Kriege, Huber. R. **108**, 270
Gerinnungsaktive Substanzen, Marx u. a. R. **109**, 45
Gläser, organische, Rheometrie als Methode zur Erkennung der Wirkungsweise von Weichmachungsmitteln, Scheele, Alfeis und Friedrich. O. **108**, 44
Glasfäden, textile, Koch. O. **108**, 225
Glasiger Zustand von Stoffen, Gestalt und Gestaltswandel, besonders der Glasfaden, Freytag. O. **108**, 208
Glykogen, Molekulargewichtsbestimmungen durch Anwendung des Rayleighschen Gesetzes, Staudinger u. a. R. **108**, 269
Grenzflächenreibung, Einfluß organischer Stoffe und organischer Zweistoffgemische, Gauditz und Ramsauer. O. **109**, 123

Haften, gegenseitiges, räumlich nicht mischbarer Stoffe: Haftspuren im Hauchbild und Randlinienhysterese von Wassertropfen auf Quecksilberoberflächen. O. **109**, 62
Harnstoff, ungleichmäßige Verteilung zwischen dem Wasser der Blutzellen und dem des Plasmas, Ralls. R. **109**, 159
Histologische Suspensionen, Verhalten im Ultraschallfeld, Pohlman und Wolpers. O. **109**, 106
Hochpolymere, Assoziationstypen und deren Beziehungen zu den physikalischen Eigenschaften, Müller. O. **108**, 66
— Stoffe, Vorgänge bei der Verformung und dem mechanochemischen Abbau durch Schwingmahlung, Steurer u. a. R. **108**, 271
Hohlfaser, Kelheimer, Stoll. R. **108**, 268
Holzchemie, Schütz u. a. R. **109**, 160
Holzfaser, Feinbau, Dolmetsch. O. **108**, 183
Holzkonservierung, Fortschritte, Bavendamm. R. **108**, 271
Holzzellstoffe, Zusammenhänge ihrer Eigenschaften und ihrem Verhalten in der Viskoseherstellung, Kleinert, Hingst und Simmler. O. **108**, 137
Hydratzellulose, Kautschukeffekt, Kratky und Sekora. O. **108**, 169

Immunchemie, neuere Ergebnisse, Westphal. R. **109**, 159
Impfstoff, hochaktiver, zur intravenösen Immunisierung von Kaninchen gegen Diphtherietoxin, Graser. R. **109**, 44
Isopren, Polymerisation durch Bleicherden. Darstellung eines aliphatischen Diisoprens, Wagner-Jauregg u. a. R. **108**, 64

Kapillaranalyse zur Untersuchung der Veränderung der Fette, Dubrisay u. a. R. **109**, 43
Kapillarerscheinungen mit Säurefuchsin, Liesegang. O. **109**, 16
— Kobaltchromat-Bänderung, Liesegang. O. **109**, 19
Kasein, An. R. **109**, 161
Katalyse. Eiweiß-Autokatalyse, Jordan. R. **108**, 269
— Gibt es gekoppelte Gas—Festkörper-Katalysen? Schwab und Schwab-Agallidis. O. **109**, 99
— Thermische Zersetzung von Alkoholdämpfen, welche von Aluminiumoxydhydraten verschiedener Vorbehandlung katalysiert wird. — „Weichensteller-Effekt", Hüttig und Cada. O. **109**, 1
Kautschuk. Bericht des Crude Rubber Committee, An. R. **109**, 48
— Destillationserzeugnisse aus Abfall, Pickett. R. **108**, 62
— Ermittlung des Anteils des kristallischen zum amorphen durch Röntgenaufnahmen, Field. R. **108**, 62
— künstlicher, physikalische Eigenschaften, Street u. a. R. **108**, 62
— optische Eigenschaften, Wood. R. **108**, 62
— und Hochpolymere, Ultrarotspektrum, Sears. R. **109**, 48
— und Zellulose, Analogie zwischen ihren Deformationsmechanismen, Hermans. R. **108**, 62
— Verhalten unter Druck, Kimmich. R. **108**, 62
— Vistanex Polybuten-Kautschuk-Mischungen, Longman. R. **108**, 62
— vulkanisierter, Einfluß der Schwefelmenge auf seine Eigenschaften, Conover. R. **109**, 160
Kautschukeffekt bei Hydratzellulose, Kratky und Sekora. O. **108**, 169
Keratine, Einwirkung von Formamid, Elöd und Zahn. O. **108**, 94
Kieselsäuregel, Unterkühlung seines Wassers, Kubelka und Prokscha†. O. **109**, 117
Knetpumpe, Entwicklung, Waeser. R. **109**, 43
Kobaltchromat-Bänderung, Liesegang. O. **109**, 19
Kochsalzquaddelresorptionszeit, Althoff. R. **109**, 47
Kohlehydratbildung in der Natur, Gardner. R. **109**, 46
Kohlenhydrate: Übermolekulare Konstitution der Zellulose, Lieser und Haedicke. O. **108**, 125
Kolloid—Kolloid-Reaktionen, allgemeine Chemie, Pauli u. a. R. **108**, 60
Kolloidchemie, kurze Einführung, Lottermoser. B. **109**, 116
Kolloidchemisches Taschenbuch, Kuhn. B. **108**, 272
Koreosal, DK- und Verlustwinkel bei Radiofrequenzen, Fouts. R. **108**, 63
Korrosionsschutz, technischer, durch Kunststoffe. Handbuch für Vinidur und Oppanol, Krannich. B. **109**, 50
Kristalle. Longitudinale Depolarisation des Lichtes durch kristalline Flüssigkeiten und durch die weichen Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur, Procopiu. O. **109**, 90
— neue Methode zur Bestimmung ihrer Oberflächenspannung, Kubelka und Prokscha. O. **109**, 79
Kunstfaserforschung, Kriegsaufgaben, Löbering. O. **108**, 1
Kunstharze, Herkunft und Bildung: Kasein, An. R. **109**, 161
— lichtempfindliche, für Druckstöcke, Smethurst. R. **109**, 49

Kunststoff-Rohstoffe und -Fertigerzeugnisse, Prüfverfahren, Nowak u. a. R. **108**, 63
Kunststoffe, Pabst u. a. B. **108**, 272
— elastische, Wasserstoffdurchlässigkeit, Sager. R. **108**, 63
— härtbare, Bestimmung der Weg—Zeit-Kurve beim Pressen, Schwittmann. R. **109**, 160
— im technischen Korrosionsschutz, Krannich. B. **109**, 50
Kunststofftechnologie, Grundriß, Houwink. B. **108**, 272

Lackrohstoffe, Ursprung und Verwendung, Vogel. R. **109**, 49
Latex. Analyse der Hevea-Latex-Proteine: Identifizierung und Eigenschaften der isolierten Erzeugnisse, Altmann. R. **109**, 48
— Einfluß des Rührens auf das Kremen, van Delfsen. R. **108**, 62
Lebensmittelchemiker, Laboratoriumsbuch, Beythien. B. **108**, 64
Liesegang, Raphael Eduard, zum 75. Geburtstag. O. **109**, 61
Lösungen, verdünnte, Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Diffusionskonstante und den mit der Ultrazentrifuge ermittelten Größen bei Nichtzutreffen der Grenzgesetze, Schulz. R. **109**, 43
Lösungszustand anorganischer Säuren, Diffusions- und Sedimentationsuntersuchungen, Lamm. R. **109**, 113
Luminiszenz des Primulins in der histologischen Technik, Liesegang. R. **108**, 63
Lungentumoren bei Mäusen. Bildung durch Inhalation von karzinogenen Stoffen und Stauben, Campbell. R. **109**, 45

Magnetisches Eisen aus Mexiko, Piesolithe, Vincenne. R. **109**, 44
Makromoleküle, Formbeständigkeit, Staudinger. R. **109**, 161
Makrozustände der Materie, Eucken u. a. B. **109**, 115
Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, Sirk. B. **109**, 51
Mattierung durch Silika-Aerogel, White u. a. R. **109**, 47
Membranen. Wirkung von Wachsen und anorganischen Pulvern auf den Wasserdurchtritt durch Zelluloidmembranen, Alexander u. a. R. **109**, 43
Membranfärbungen und Membranfarbstoffe in den Gattungen Gloeocapsa Kuetz. und Scytonema Ag., Gemsch. R. **108**, 61
Membranstrukturen, Wieler. R. **109**, 46
Meningeome. Vom Standpunkt der organoiden Geschwulstbetrachtung, Eßbach. R. **109**, 45
Mensch, Quecksilbergehalt seines Organismus, Stock. R. **109**, 114
Mesophyllinterzellularen, Auskleidung, Frey-Wyssling. R. **108**, 59
Metallkeramik (Pulvermetallurgie), Frühzeit, Skaupy. O. **109**, 41
Metallpulvergebiet, Patentlage, Waeser. P. B. **109**, 52
Molekülschwärme in Flüssigkeiten, Berechnung ihrer Form und Größe aus den Daten der Lichtzerstreuung, Neugebauer. R. **109**, 112
Muskel, nativer, sein Glykogen, Meyer u. a. R. **109**, 46
Muskelkontraktion, Theorie, Verzár. R. **109**, 158
Mykorhiza, Burgeff. R. **109**, 112
Myosinteilchen, gelöste, Abmessungen und innerer Aufbau, Mommaerts. R. **109**, 46

Naturwissenschaften, Wandlungen in den Grundlagen, Heisenberg. B. **109**, 116
Niere, menschliche, Lymphgefäßsystem, und Wesen der Amyloidnephrose, Fresen. R. **108**, 63
Nitrozellulose, vergleichende Betrachtungen über osmotische Messungen und solche mit der Gleichgewichtsultrazentrifuge, Schulz. R. **108**, 269
Notatin, eine antibakterielle Glukose-Aerodehydrogenase aus Penicillium notatum Westling, Catch u. a. R. **109**, 158
Nukleinsäure-Orientierung in Chromosomen, Doppelbrechung und Dichroismus als Maß, Frey-Wyssling. R. **109**, 46

Oberflächenentwicklung und Adsorptionskapazität von Eisen(III)oxyd, Einfluß der Gegenwart von Gasen bei seiner Darstellung, Hedvall. R. **108**, 59
Oberflächenspannung von Kristallen, neue Methode zu ihrer Bestimmung, Kubelka und Prokscha. O. **109**, 79
Öle. Chromatographisches Verfahren zur Untersuchung von Palmölen, Loury. R. **109**, 43
Osmotischer Druck, Diffusionskonstante und die mit der Ultrazentrifuge ermittelten Größen, Beziehungen zueinander bei Nichtzutreffen der Grenzgesetze für verdünnte Lösungen, Schulz. R. **109**, 43

Papier, Bestimmung der Fettdichtigkeit, Nilsson u. a. R. **108**, 270
Paraffin, Nebenprodukte der Oxydation, Mannes. R. **109**, 48
Pektin in wässeriger Lösung, oxydativer Abbau, Deuel. R. **109**, 161
Periodische Fällungen in nativen und regenerierten Zellulosefasern, Schramm. O. **108**, 166
Periston, funktionelle und morphologische Untersuchungen, Korth u. a. R. **109**, 114
Pflanze, aufsteigender Saftstrom, Strugger. R. **108**, 60
Pflanzenkolloide: Nachweis der Strömungsdoppelbrechung von Stärkesubstanzen, Peterlin und Samec. O. **109**, 96
Phosphore, Gelatine-Farbstofflösungen, Fröhlich und Mischung. O. **108**, 30
Photographische Schichten, Auflösungsvermögen für Elektronenstrahlen, v. Ardenne. R. **109**, 115
— — Elektronenempfindlichkeit, Nissen. R. **109**, 160
Photoschichten, bindemittelarme, Eignung in der Elektronen-Übermikroskopie, v. Ardenne. R. **109**, 115
Physik, chemische, Lehrbuch, Eucken. B. **109**, 115
Piesolithe von magnetischem Eisen aus Mexiko, Vincenne. R. **109**, 44
Pigment—Flüssige Phase, Photoadsorptionseffekte, Hedvall u. a. O. **108**, 59
Plazenta, Experimentelles zur Frage der Durchlässigkeit für kolloides Thorium, Kneip. R. **109**, 159
Polyamide in Lösung, Grundlagen einer viskosimetrischen Polymerisationsbestimmung und gestaltliche Verhältnisse, Matthes. R. **109**, 271
Polyamide und Polyester, Langperiodeninterferenzen und mizellarer Feinbau, Heß u. a. R. **108**, 268
Polymere. Anwendungen der Kinetik auf das Verhalten langkettiger Molekeln, Mark. R. **108**, 63
Polymerisation des Styrols im emulgierten Zustand, Breitenbach. O. **109**, 119

Polymolekulare Stoffe, Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Diffusionskonstante und den mit der Ultrazentrifuge ermittelten Größen bei Nichtzutreffen der Grenzgesetze für verdünnte Lösungen, Schulz. R. **109**, 43
Primulin, Luminiszenz in der histologischen Technik, Liesegang. R. **108**, 63
Pseudoisozyanine, Beziehungen zwischen Struktur und Lichtabsorption ihrer reversiblen Polymerisate, Hoppe. O. **109**, 21
— Röntgenuntersuchungen zur Struktur ihrer reversiblen Polymerisate, Hoppe. O. **109**, 27
Pulvermetallurgie (Metallkeramik), Frühzeit, Skaupy. O. **109**, 41

Quantenmechanik und Biologie, Bünning. R. **109**, 46
Quecksilbergehalt des menschlichen Organismus, Stock. R. **109**, 114
Quellung. Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen, Jayme. R. **108**, 270
— von Membransubstanzen, Einfluß von Heteroauxin, Blank u. a. R. **108**, 60
Quellungsvorgang an Gelen, Theorie, Matthes. O. **108**, 79; **109**, 162

Reibung zwischen Grenzflächen, Einfluß organischer Stoffe und organischer Zweistoffgemische, Gauditz und Ramsauer. O. **109**, 123
Resole, Wassergehalt und Eigenschaften der daraus gewonnenen Resite, Feith. R. **109**, 158
— Wassergehaltsbestimmung, Feith. R. **109**, 157
Resorption. Deutung der Kochsalzquaddelresorptionszeit, Althoff. R. **109**, 47
Rheometrie organischer Gläser: Rheometrie als Methode zur Erkennung der Wirkungsweise von Weichmachungsmitteln, Scheele, Alfeis und Friedrich. O. **108**, 44
Rheumatismus, pathologische Anatomie und Histologie, Klinge. R. **108**, 60
Rindenanatomische Untersuchungen, Holdheide R. **108**, 269
Röntgeninterferenzen, neue, Auftreten bei Einlagerung von Jod in Seidenfibroin vom Bombyxmori-Typ, Friedrich-Freksa u. a. R. **109**, 46

Saftstrom, aufsteigender, in der Pflanze, Strugger. R. **108**, 60
Salbengrundlage, osmotisch wirksame, neue, Fleischmann. R. **108**, 271
Säurefuchsin, Kapillarerscheinungen, Liesegang. O. **109**, 16
Schädlingsbekämpfung, landwirtschaftliche, durch Schaumnebel, Schütz. R. **109**, 48
Schalldispersion in schnell reagierenden Systemen, Damköhler. R. **108**, 61
Schaumnebel zur landwirtschaftlichen Schädlingsbekämpfung, Schütz. R. **109**, 48
Schneeforschung, Diem. R. **109**, 158
Schwefelsol, hochgereinigtes, Aufbau und zeitliche Reaktionen, Pauli u. a. R. **109**, 43
Schwimmaufbereitung s. a. Flotation
Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge, Einfluß des hydrostatischen Drucks, Mosimann u. a. R. **109**, 114
Seidenfibroin vom Bombyxmori-Typ, Auftreten neuer Röntgeninterferenzen bei Einlagerung von Jod, Friedrich-Freksa u. a. R. **109**, 46
Serumeiweiße, verschiedene Fällbarkeit durch Germanin und deren diagnostische Bedeutung, Seitz. R. **109**, 47
Siebröhren, Durchlässigkeit für Druckströmungen, Münch. R. **108**, 60
Silika-Aerogel als Mattierungsmittel, White u. a. R. **109**, 47
Silikoseähnliche Lungenbilder bei Gas(Autogen)-Schweißern, Waniek. R. **109**, 47
Siliziumkarbid, technische Herstellung, Müller u. a. R. **109**, 113
Sorptionsverfahren zur Gastrennung, Damköhler u. a. R. **109**, 113
Stärke: Das Glykogen des nativen Muskels, Meyer u. a. R. **109**, 46
Stärkesubstanzen, Nachweis der Strömungs-Doppelbrechung, Peterlin und Samec. O. **109**, 96
Stärkesuspension und longitudinale Depolarisation, Procopiu. O. **109**, 95
Stoffwechsel in der Maus, Zwischenstadien des Benzpyrens, Weigert u. a. R. **109**, 43
Straßen, „gesalzene", Huber. R. **109**, 44
Strömen in Röhren, Müller. R. **109**, 44
Strömungsdoppelbrechung von Stärkesubstanzen, Nachweis, Peterlin und Samec. O. **109**, 96
Struktur der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisozyaninreihe, Röntgenuntersuchungen, Hoppe. O. **109**, 27
— und Lichtabsorption der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisozyaninreihe, Hoppe. O. **109**, 21
Styrol im emulgierten Zustand, Polymerisation, Breitenbach. O. **109**, 119
Sulfitablauge, physikalisch-chemische Untersuchungen, Schwabe. R. **108**, 270

Taschenbuch, kolloidchemisches, Kuhn. B. **108**, 272
Thixotropie und Altern, Liesegang. R. **109**, 156
Thrombose, Kampf dagegen, v. Kaulla. R. **109**, 159
„Tierformen", anorganische, Fuchshuber. O. **109**, 37
Töpferkunst der Antike, Kolloidtechnik, Schumann. R. **109**, 47
Trennung durch Adsorption aus einem Hilfsgasstrom, Damköhler u. a. R. **109**, 113
Trocknung von Fleisch, Grau u. a. R. **109**, 48
Tumorgewebe, Verdaulichkeit durch normale Enzyme, Bayerle u. a. R. **109**, 43

Übermikroskopische Untersuchungen an gemahlenen Zellulosefasern, Husemann u. a. R. **108**, 267
— — an hydrolytisch abgebauten Fasern, Husemann. R. **108**, 271
Übermolekularer Bau der organischen Werkstoffe, Blaschke. R. **109**, 49
Ultraschall, Einwirkung auf histologische Suspensionen, Pohlman und Wolpers. O. **109**, 106
— Kinematische Theorie der akustischen Doppelbrechung in niedermolekularen Flüssigkeiten, Peterlin. R. **109**, 156
Ultrazentrifuge, Einfluß des hydrostatischen Drucks auf die Sedimentationsgeschwindigkeit, Mosimann u. a. R. **109**, 114
Unterkühlung von Wasser in Kieselsäuregel, Kubelka und Prokscha †. O. **109**, 117

Verdaulichkeit von Tumorgewebe durch normale Enzyme, Bayerle u. a. R. **109**, 43
Vererbungsforschung, Oenothera — ein klassisches Objekt, v. Wettstein. R. **109**, 46
Vinidur und Oppanol, Handbuch, Krannich. B. **109**, 50
Virus. Darstellung des Nukleoproteids des Kartoffel-Y-Virus, Melchers. R. **109**, 159
Virusarten in Pflanzenwurzeln, Fulton. R. **108**, 59
Virusforschung, moderne, in ihrer Bedeutung für Chemie, Biologie und Medizin, Butenandt. R. **109**, 115
Viskosen, Couette-Messungen, Erbring. O. **108**, 152
Viskosität und Teilchengröße, Formen der Funktion zwischen ihnen, insbesondere in Lösungen eukolloider Stoffe. Bemerkungen zu der Arbeit von Wo. Ostwald, Schulz. O. **109**, 39
Vollkornbrot, Entfaltung dieses Gedankens in und außer Deutschland, Wirz. R. **109**, 48

Wachstumsfaktoren für Rhizopus suinus. Bestimmung und Relativität der Synthesekräfte, Schopfer. R. **109**, 46
Waschechtheit substantiver und saurer Färbungen, Verbesserung durch wasserabstoßende Ausrüstung, Nitschke. R. **108**, 62
Waschvorgang, Kling u. a. R. **108**, 265
Wasser in Kieselsäuregel, Unterkühlung, Kubelka und Proksch†. O. **109**, 117
Wasserdampfdurchlässigkeit, Apparat zu seiner Bestimmung, Noll. R. **109**, 44
— Maßanalytische Bestimmung, Nowak. R. **109**, 158
Wasserdurchtritt durch Zelluloidmembranen, Wirkung von Wachsen und anorganischen Pulvern, Alexander u. a. R. **109**, 43
Wassergehaltsbestimmung in Resolen, Feith. R. **109**, 157
Weichensteller-Effekt: Thermische Zersetzung von Alkoholdämpfen, die von Aluminiumoxydhydraten katalysiert wird, Hüttig und Cada. O. **109**, 1
Weichmachungsmittel, Rheometrie als Methode zur Erkennung ihrer Wirkungsweise auf organische Gläser, Scheele, Alfeis und Friedrich. O. **108**, 44
Werkstoffe, organische, übermolekularer Bau, Blaschke. R. **109**, 49
Wollfaser-Forschung, Mikrophotographie mit Licht und Elektronenmikroskopie, Reumuth. R. **109**, 156
Wurzeln und Virus, Fulton. R. **108**, 59

Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades: Hochviskose Zellulosen und ungebleichte Zellstoffe, Jayme und Wellm. O. **108**, 20

Zähne der ersten tertiären Säugetierfauna Deutschlands, anatomisch-histologische und pathologische Untersuchungen, Brauer. R. **109**, 158
Zellen. Auskleidung der Mesophyllinterzellularen, Frey-Wyssling. R. **108**, 59
Zellen und extrazelluläre Flüssigkeit, Austausch von Ionen, Krogh. R. **108**, 269
Zellgewebe und Membranen verholzter Pflanzen, ihre Baumechanik und deren Bedeutung für die Eigenschaften künstlicher Zellwandgefüge, Runkel. R. **108**, 266
Zellstoff s. a. Faden, Fasern, Zellulose
Zellstoff- und Papierindustrie, chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Sieber. B. **109**, 49
Zellstoffe aus Nadelholz, mikroskopische Beurteilung, Lauer u. a. R. **109**, 160
— Mikro-Quellungsmessungen, Jayme. R. **108**, 270
— technische, Zusammenhänge zwischen morphologischem Bau und Reaktionsweise, Dolmetsch u. a. R. **108**, 267
Zellulose, Chemie, Marschall und Stauch. O. **108**, 131
— hochviskose, und ungebleichte Zellstoffe, Xanthogenierung, Jayme und Wellm. O. **108**, 20
— höherer Pflanzen, Feinbau, Wergin. R. **108**, 266
— Lösungszustand, Erbring. O. **108**, 16
— Polymerisationsgrad-Abnahme während der Sulfitzellstoff-Kochung, Wultsch. R. **108**, 270
— Reaktionsweise der Na-Cell I mit Schwefelkohlenstoff, Jung. O. **108**, 120
— regenerierte, Gelstruktur künstlicher Fasern: Theorie des Quellungsvorganges an Gelen, Matthes. O. **108**, 79
— Struktur, Schiebold. O. **108**, 248
— übermolekulare Konstitution, Lieser und Haedicke. O. **108**, 125
— und Kautschuk, Analogie zwischen ihren Deformationsmechanismus, Hermans. R. **108**, 62
— -Wasser-System: Die optischen Eigenschaften der Zellulosefasern in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt, P. H. Hermans, J. J. Hermans und Vermaas. O. **109**, 86
— s. a. Alkalizellulose; Baumwollzellulose; Faserzellulosen; Hydratzellulose; Nitrozellulose
Zellulosefäden, Eindringungsgeschwindigkeit von Wasser und Glyzerin, Hermans und Vermaas. O. **109**, 5
Zellulosefasern, Dichte und Lichtbrechungsvermögen, P. H. Hermans, J. J. Hermans und Vermaas. O. **109**, 9, 162
— gemahlene, übermikroskopische Untersuchungen, Husemann u. a. R. **108**, 267
— Naßeigenschaften, Lauer. O. **109**, 144
— native, Aufbau und Heterogenitäten, Kleinert, Hingst und Mößmer. O. **108**, 144
— — und regenerierte, periodische Fällungen, Schramm. O. **108**, 166
— natürliche, Ordnungszustände und molekularer Feinbau, Franz, Müller und Schiebold. O. **108**, 233
— regenerierte, Anfärbereaktionen zur Erkennung der Quellfestausrüstung, Dittmar. R. **108**, 270
— — Naßfestigkeit, Hermans. O. **108**, 177
— Zusammenhang zwischen Knickbruchfestigkeit und Spiralstruktur, Hermans. O. **108**, 180
Zellwandforschung, Wesen, Ziele und Aufgaben, Runkel. R. **108**, 265
— unter dem Blickpunkte des technischen Einsatzes, Runkel. R. **108**, 265

Verantwortlicher Schriftleiter: Dozent Dr. F. Horst Müller, Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31001 — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, Freising-Weihenstephan

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Dezember 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden-A. 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Freising-Weihenstephan.

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Prof. Dr. H. Erbring, Freising-Weihenstephan, Technische Hochschule, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr.-Ing. Engelhard, Lehrbeauftragter an der Technischen Hochschule Berlin, wurde zum Honorarprofessor für Kolloidchemie, insbesondere Gasschutz, ernannt.

Dr. med. habil. F. Jung, wissenschaftlicher Assistent am Pharmakologischen Institut der Universität Berlin, wurde zum Dozenten für Pharmakologie ernannt.

Dr. phil. Otto Lemmermann, em. o. Prof. für Agrikulturchemie, vollendete am 1. Juli sein 75. Lebensjahr.

Clausthal. Dr. phil. habil. E. Büchner, wissenschaftlicher Assistent an der Bergakademie Clausthal, wurde zum Dozenten für Allgemeine und Organische Chemie ernannt.

Dresden. Oberstudiendirektor Dr. E. Günther, Dresden, wurde zum Honorarprofessor für Geschichte der exakten Naturwissenschaften an der Technischen Hochschule Dresden ernannt.

Homburg v. d. H. Dr. Dr. R. E. Liesegang, Bad Homburg v. d. H., vollendete am 1. November 1944 sein 75. Lebensjahr.

Graz. Prof. Dr. Alois Zinke, Direktor des Instituts für organische Chemie, wurde das neu errichtete Ordinariat für organische Chemie an der Universität Graz übertragen.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Innsbruck. Dr. med. habil. H.-D. Cremer wurde zum Dozenten für Physiologische Chemie an der Universität Innsbruck ernannt.

Dr. habil. Walter Märk, Assistent am Histologisch-Embryologischen Institut der Universität Innsbruck, erhielt die Ernennung zum Dozenten.

Jena. Dr. habil. Heinz Panzer, Assistent des Universitäts-Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie, wurde zum Dozenten für das Fach Pharmazeutische Chemie ernannt.

Königsberg i. Pr. Dr. rer. nat. habil. K. G. Bergner, wissenschaftlicher Assistent am Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Königsberg, wurde zum Dozenten für pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie ernannt.

Leipzig. Dr. phil. habil. A. Treibs, wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Schimmel & Co., Leipzig, wurde zum Dozenten für Chemie an der Universität Leipzig ernannt.

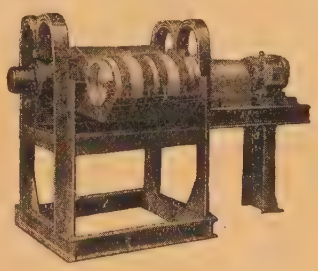
Marburg/Lahn. Dr. Karl Dimroth, Dozent für organische Chemie und Biochemie an der Universität Göttingen, wurde mit der Verpflichtung, das gleiche Fach in Vorlesungen und Übungen zu vertreten, der Universität Marburg zugewiesen.

München. Prof. Dr. Joh. Großfeld, einer der bedeutendsten Lebensmittelchemiker, verstarb im Juni im Alter von 55 Jahren.

Dr. phil. habil. L. Hörhammer, Dozent für Pharmazeutische Arzneimittellehre, wurde zum a. o. Prof. unter Übertragung des Lehrstuhles für dieses Fach ernannt.

Tübingen. Dr. W. Theilacker, apl. Prof. an der Universität Tübingen, wurde zum a. o. Prof. unter Übertragung des Lehrstuhles für Stereochemie ernannt.

6-Ltr.-Schwingmühle



DRP. und Ausl.Pat.

Noch feiner mahlen! – Bis 1/1000 mm

Viele Mahlgüter werden veredelt, wenn man sie noch feiner mahlt als bisher, wodurch auch die Endprodukte gewinnen. Bis 1/1000 mm (also in nicht mehr fühlbare Feinheiten) zerkleinert die Schwingmühle „Vibratom" mineralische Rohstoffe und chemische Erzeugnisse. Eine Umwälzung auf dem Gebiete der Feinstzerkleinerung. Von vielen Betrieben eingesetzt zur Gütesteigerung ihrer Erzeugnisse

Aufklärende Druckschriften durch die

SIEBTECHNIK
GMBH • MÜLHEIM-RUHR

Kürzlich erschien:

KURZE EINFÜHRUNG IN DIE KOLLOIDCHEMIE
unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide

Von **Professor Dr. A. LOTTERMOSER,** Dresden

VIII, 223 Seiten, mit 66 Abbildungen. (1944) RM 9.—, geb. RM 10.—

Einer der ältesten Kolloidchemiker, A. Lottermoser, der frühere Direktor des Kolloidchemischen Instituts an der Technischen Hochschule in Dresden und Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft, legt mit diesem Werk, das aus der Vorlesung zur Einführung in die Kolloidwissenschaft für Studierende der Chemie und Naturwissenschaften entstanden ist, seine großen Erfahrungen nieder. — Unter besonderer Betonung der anorganischen Kolloide wurden vor allem die allgemeinen Eigenschaften eingehend dargestellt. Dem Charakter einer Einführung entsprechend beschränkte sich dagegen die Beschreibung der Meßmethoden auf die gebräuchlichsten, während die weniger benutzten in ihrem quantitativen Zusammenhange in großen Zügen umrissen wurden. Von den Darstellungsmethoden kolloider Lösungen wurden die wichtigsten ausgewählt und ausführlicher beschrieben. — Seinen Zweck, für das ganze Gebiet der Kolloidchemie Verständnis zu wecken und neue Freunde für diese Wissenschaft zu gewinnen, wird das kleine Werk zweifellos erfüllen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Das Geschwulstproblem in Chemie und Physiologie

mit Beiträgen von

K. Hinsberg, Berlin, **J. Klinke,** Ludwigshafen a. Rh., **Wilh. Rodewald,** Berlin, und **W. Trappe,** Berlin

Herausgegeben von

Prof. Dr. **K. Hinsberg,** Chem. Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Berlin

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 57)

XVI, 434 Seiten mit 4 Abbildungen. Preis RM 30.—, geb. RM 32.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

CHLORAMIN

p-Toluolsulfonchloramid-Natrium

Kahlbaum

Vielfach brauchbarer Ersatz für **J**

A. NOLL: Chemiker-Ztg. 1924, S. 845 und 1940, S. 308

11

Wie alle Reagenzien

Kahlbaum

in bewährter Reinheit

SCHERING A.G.

V

Bölo-K

ALKALIFREI

das hautschonende Reinigungsmittel in Hartstückform

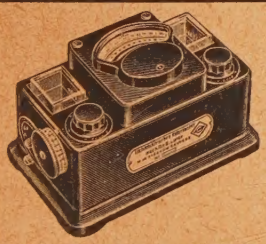
Völlig alkali- und seifefrei, hautsauer mit Gehalt an hautverwandtem Fettungsstoff und Vitamin F für

berufsgefährdete und geschädigte Haut

Markenpflichtig! Zu beziehen durch Apotheken und Drogerien gegen Markenabschnitt „1 Stck. Einheitsseife" der Reichsseifenkarte

ALLEINHERSTELLER:

Cirine-Werke, Chemnitz



Licht-elektrische Kolorimeter

Universal-Kolorimeter

bereits 1000fach bewährt · Völlig objektive Arbeitsweise Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar — Höchste Empfindlichkeit · Meßbereich von 0,1—100% Absorption

Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer

Praktische Zusatzgeräte

Reagensglaseinsätze und Durchlaufküvette für Serienmessungen · Quecksilber- und Natriumlampe für monochromatische Messungen · Spannungsgleichhalter

Spezialausführungen:

Durchfluß-Kolorimeter, Fluoreszenz-Kolorimeter, Spektralphotometer und Eintauch-Kolorimeter

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14—18

Fernruf: 850888

Der Garantieschein

auf den Packungen

unserer Reagenzien

bürgt für größte Reinheit

E. Merck

Kürzlich erschien:

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die Kolloidchemie
Mit besond. Berücksichtigung ihrer Anwendungen

Von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald

12., unveränderte Auflage

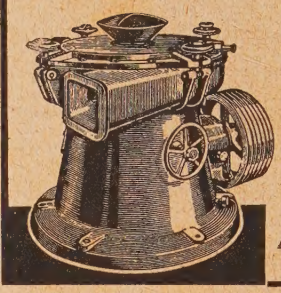
XV, 325 Seiten, mit 43 Abb. und 7 Tafeln. (1944)
Kart. RM 10.80

Dieses Buch ist zweifellos die vorzüglichste Einführung in das ausgedehnte Gebiet der Kolloidchemie, die ihm viele Jünger verdankt. Die Fülle der Ergebnisse und Methoden und die noch größere der Anregungen dieser Wissenschaft, die hier in so packender Weise vor uns ausgebreitet wird, eröffnet dem Leser die kaum geahnte Welt der kolloiden Dimensionen.

Schultze in: ***Ber. über die ges. Biologie***

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

CONDUX-MÜHLEN



Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

CONDUX-WERK

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

Kauf oder Beteiligung

an chemischem Betrieb bis zu 700 Mille gesucht. Angebote unter Chiffre W. A. 291144 an Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Zur Verhütung u. Heilung

beruflicher Hautkrankheiten

hat sich das **hautschonende Reinigungsmittel**

SATINA

hergestellt aus Hauteiweiß und milden Oelen, hervorragend bewährt und verhindert den Ausfall wertvoller Arbeitskräfte.

Vorzüge: Intensiv reinigend · reizlos · schont den Säuremantel der Haut · kalkbeständig · volkswirtschaftlich von besonderer Bedeutung, da fettsparend · sehr wirtschaftlich, besonders bei Verwendung in SATINA-Spritzflaschen oder in -Spendern.

Hautschutzpräparate:

SATINA-Creme u. SATINA-Hautmilch
beide mit dem Hautvitamin F

MACK

Literatur u. Auskunft durch

Heinrich Mack Nachf., Ulm a. D.

Zum sofortigen Eintritt

anorganischer Chemiker

mit Erfahrungen auf dem Gebiet der Kolloidchemie zur Leitung eines Fabriklaboratoriums **gesucht.** Bew. m. Unterl. erb. u. H. G. 527 an Ala, Hamburg 1

Elektrochemisches Praktikum

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**
ord. Prof. und Direktor i. R. des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden

Mit einem Begleitwort von
Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster †
Geh. Hofrat, o. Prof. u. Direktor des Anorganisch-Chem. Laboratoriums an der Techn. Hochschule, Dresden

6., veränderte Auflage

XVI, 287 Seiten, mit 90 Abbildungen, 8 Skizzen und 8 Schaltungsskizzen. (1942) Preis geb. RM 10.—

Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

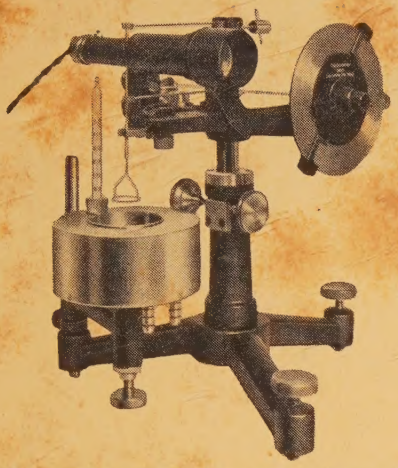
Bitte

beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die

Kolloid-Zeitschrift

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy
Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b
Optisch-mechanische Werkstätten
Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

Höppler-Konsistometer

Zur Absolutmessung dickflüssiger Stoffe / Meßumfang 10^5 bis 10^{14} cP, d. i. Zylinderöl bis V_2A-Stahl.

Einwandfreie hydrodynamische Grundlage.

Gebr. Haake
Fabrik wissenschaftlicher Apparate
Anfragen vermittelt:
R. Henker, Dresden N 6, Louisenstr. 14

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert
durch

Praecutan 1941

das schwachsaure Therapeutikum

Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:
Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld

HELLIGE OSMOMETER

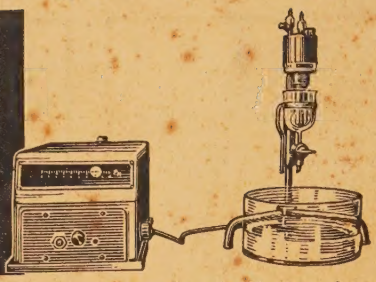
nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.
Fabrik wissenschaftlicher Apparate

PH-Messungen
auf allereinfachste Weise, auch durch Hilfskräfte, mit dem
PH-AUTOMAT
DRP. nach Prof. Dr. Schwabe
Durch Verwendung der Glaselektrode als Messorgan für sämtliche Lösungen verwendbar



Zur Ausführung einer Messung braucht die Untersuchungslösung nur in das Meßgefäß eingefüllt und der PH-Wert an der Lichtzeigerskala abgelesen zu werden.

Näheres durch die Hersteller **FRANZ BERGMANN UND PAUL ALTMANN K.-G.**
① BERLIN NW 7 / Luisenstraße 46

FISSAN

Fissan - Wund- und Kinderpuder
Fissan - Schweiß- und Fußpuder
Fissan - Schwefelpuder
Fissan - „Ichthyol“ - Puder
Fissan - Körperpuder
*Fissan - Paste
*Fissan - Lebertran - Paste 20 %
*Fissan - Lebertran - Salbe 50 %
*Fissan - Hämorrhoidal - Salbe
*Fissan - Hämorrhoidal - Zäpfchen
*Zeitweise nur beschränkt lieferbar
Fissan - Schwimmfeinseife

Die grünen Zusatzseifenkarten werden von uns bis auf weiteres eingelöst

---

Unsere
Oxalfone
die bewährten
oberflächenwirksamen Mittel
für die Faserveredlung und andere Zwecke

RUDOLF & CO.
CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU + WARNSDORF · SUDETENLAND

Die Chemie des Thiophens

Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf
em. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941) RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 53)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG